

## **БЫЛА ЛИ НАНОНАУКА 50 ЛЕТ НАЗАД?**

**В. М. Самсонов**

Тверской государственный университет,  
*кафедра теоретической физики*

Обсуждаются вопросы развития науки о наночастицах, наносистемах, нанотехнологиях. Показано, что, несмотря на отсутствие самого термина, нанонаука существовала и успешно развивалась 50 лет назад и даже ранее.

**Ключевые слова:** физико-химические основы нанотехнологии, микрогетерогенные системы, наночастицы

## **WAS THERE NANOSCIENCE 50 YEARS AGO?**

**V. M. Samsonov**

Tver State University,  
*Chair of Theoretical Physics*

Problems of the progress in the science of nanoparticles, nanosystems, nanotechnologies are discussed. It is shown that in spite of the absence of the term, nanoscience was existing and successfully evolving 50 years ago and even earlier.

**Keywords:** physico-chemical fundamentals of nanotechnology, microheterogeneous systems, nanoparticles

Поводом, послужившим стимулом для написания данной работы, явился яркий доклад А.И. Русанова на Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (Москва, 2008 г.). В этом докладе он анализировал вопрос о том, одно и то же «нанонаука» и коллоидная химия или нет. Для физиков можно специально пояснить, что коллоидную химию в значительной степени относят к физике малых объектов (микрогетерогенных систем). Приходилось не раз слышать, как «коллоидники» с обидой говорили: «А мы и не знали, что всю жизнь занимались нанонаукой!». После детального обсуждения этой методологической проблемы А.И. Русанов сделал вывод, что когда нанообъект рассматривается на атомно-молекулярном уровне, – это коллоидная химия, а если на уровне электронной структуры – это уже не коллоидная химия, а нанонаука.

Нанонаукой (этот термин стал использоваться в начале нынешнего столетия) называют физико-химические основы нанотехнологии. Согласно [1], нанонауку можно подразделить на два основных крупных раздела: свойства отдельных наночастиц; свойства и поведение наносистем. Первый раздел считается более

фундаментальным (базовым). Следует сразу же отметить, что я полностью согласен с А.И. Русановым в том, что в общем случае следует говорить не о свойствах отдельной наночастицы, например, о давлении в ней или ее намагниченности, а о характеристиках ансамбля наночастиц. Такой ансамбль был введен в свое время Т.Хиллом [2], хотя он в 60-х гг. использовал термин «малая система». Сама идея такого ансамбля, элементами которого являются не отдельные молекулы, как в ансамбле Гиббса [3], а малые объекты, оказалась весьма ценной, хотя метод Хилла в узком смысле как альтернатива методу Гиббса [4] (имеется в виду метод поверхностных фаз) используется крайне редко. Следует отметить, что в том случае, когда мы имеем дело с одинаковыми (в пределах допуска) рабочими наноразмерными элементами, например, кластерами никеля, обладающими при определенных условиях свойствами суперпарамагнетика, ансамбль Хилла можно построить чисто умозрительно, что эквивалентно рассмотрению усредненных свойств отдельной наночастицы. А сосуд с аэрозольными частицами является физически реализованным элементом ансамбля Хилла.

К наночастицам обычно относят объекты размером от 1 до 100 нм ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Еще в 1959 г. в своей знаменитой статье «Внизу полным-полно места» Р.Фейнман предсказал развитие нанонауки в ближайшем будущем, в том числе появление новых приборов для визуализации наночастиц [5]. Разумеется, термина «наночастица» Р.Фейнман также не использовал. Интересно, что Р.Фейнман отмечал, что у наночастиц действительно будет большой разброс в свойствах, но, тем не менее, они должны в общем случае обладать вполне воспроизводимыми свойствами. А само название статьи обуславливается тем, что, по мнению Р.Фейнмана, целый мир, мир объектов промежуточных по свойствам между атомом и микроскопическим телом, был практически не замечен.

Необходимо также отметить, что определение наночастицы, как объекта с размером в диапазоне от 1 до 100 нм также имеет свои слабые стороны. Действительно, было бы корректным относить к наночастицам малые объекты такого размера, при котором эти объекты начинают проявлять особые свойства, отличные от свойств аналогичных макроскопических частиц. В некоторых случаях такой характерный размер может отвечать долям нм, а в других случаях особые свойства могут проявиться уже при размерах порядка 0,01 мкм. В качестве примера можно отметить размерную зависимость кривых углов смачивания для капель на нитях. Этот объект очень интересовал Л.М. Щербакова. В кандидатской диссертации А.Р. Новоселова (см. также [6]) с помощью электронного микроскопа измерялись краевые углы для капель вакуумного масла на волокнах асбеста. Результаты показали, что размерная зависимость краевых углов проявляется уже

при диаметрах капли порядка 0,01 мкм, тогда как теоретические оценки предсказывают эффект при размерах частиц порядка 1 нм.

Уже из представленных выше рассуждений становится понятным, что нанонаука существовала задолго до появления термина «наночастица». А интерес к малым объектам проявляли классики науки П.С. Лаплас, Дж.В. Гиббс и другие еще в XIX в. Справедливости ради следует отметить, что в ряде случаев они избегали анализа свойств очень малых частиц размером порядка 1 нм. В частности, Дж.В. Гиббс [4] полагал, что размерная зависимость поверхностного натяжения должна быть пренебрежимо малой. Л.М. Щербаков, получив аналог формулы Толмена [7]

$$\sigma = \sigma_{\infty} \left( 1 - \frac{a}{R} \right),$$

избегал оценки, отвечающей радиусам порядка 1 нм и менее. Здесь  $\sigma$  – поверхностное натяжение капли,  $\sigma_{\infty}$  – его макроскопическое значение, отвечающее  $R \rightarrow \infty$ ,  $a$  – эффективный диаметр молекулы. Можно ли отнести основное содержание нанонауки к коллоидной химии? Я полагаю, что, с одной стороны, именно малые объекты и системы на их основе являются предметом коллоидной химии. С другой стороны, традиционным объектом коллоидной химии являются коллоидные растворы, хотя в передовых курсах высокого уровня, например в [8], подробно рассматриваются основы физики межфазных явлений, аэрозоли и другие смежные объекты. Но физика межфазных явлений, в частности, граничного слоя жидкости, может применяться не только к коллоидным системам. Что же касается электронных свойств, то, с одной стороны, они могут оказаться существенными и при объяснении свойств коллоидов, например их устойчивости. С другой стороны, хотя магнитные свойства частиц определяются электронной структурой, как отмечалось в нашей работе [9], кластеры Ni обладают свойствами суперпарамагнетика только при наличии ГЦК-структуры, а это уже атомный уровень. Таким образом, атомная и электронная структура тесно связаны друг с другом.

Таким образом, нанонаука существовала и развивалась на протяжении полутора столетий, хотя сам термин и не использовался. Разумеется, отсутствие практических потребителей способствовало тому, что пристальный интерес именно к диапазону размеров 1-100 нм до конца XX столетия проявился, но в гораздо меньшей степени, чем в наши дни. В подтверждение этой точки зрения приведу цитаты из введения к курсу коллоидной химии [8]: «Современная коллоидная химия рассматривает широкий диапазон систем от грубодисперсных с частицами от 1 мкм и выше и удельной поверхностью  $S_1 < 1 \text{ м}^2/\text{г}$  до высокодисперсных, в том числе ультрамикрорегетерогенных коллоидных

систем (наносистем) с частицами до 1 нм и удельными поверхностями, достигающими  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . Но может сложиться впечатление, что авторы, указывая диапазон размеров в нм просто подстраиваются под моду на нанотехнологию и нанонауку. На самом деле это не так, хотя в качестве единицы длины раньше чаще использовался ангстрем. В предыдущем издании того же курса [10] читаем следующее:

«Рассматриваемый современной коллоидной химией диапазон дисперсностей очень широк. С одной стороны, это высокодисперсные системы с размером частиц примерно от нескольких десятков ангстрем до долей микрона (т.е. вне разрешающей способности обычных оптических микроскопов) – в традиционном понимании «коллоидно-дисперсные» системы, для которых характерно активное участие частиц в броуновском движении, с вытекающими отсюда молекулярно-кинетическими явлениями (диффузия, осмос)». Таким образом, наночастицы действительно находились в поле зрения коллоидной химии и не только, но их просто так не называли. Многие авторы, включая Л.М. Щербакова, называли высокодисперсные системы микрогетерогенными (мг-системами). В препринте [11] Леонид Михайлович отмечает, что под мг-системами подразумеваются системы из объектов с линейными размерами от 1 мкм до  $10^{-2}$  мкм, но  $10^{-2}$  мкм = 10 нм, т.е. речь опять-таки идет о наносистемах. Микрогетерогенным системам посвящена одна из глав в монографии А.И. Русанова [12]. Огромную роль микрогетерогенные системы играют в электронике, а также в технологии микро- и нанoeлектроники. В частности, наноразмерная толщина характерна для *n-p*-перехода, а микросхема и, тем более, сверхбольшая интегральная схема представляет собой искусственно созданную микрогетерогенную систему. И это понимали еще в 60-70-х гг.: «Продуктом (полуфабрикатом) сложной совокупности технологических процессов (от 50 до 200 и более операций) является кусочек монокристалла объемом от сотых долей до единиц кубического миллиметра в виде микрогетерогенного, заведомо метастабильного твердого тела, обязанного работать в весьма сложных условиях и практически без ограничения срока службы. В этом отношении технолог физико-химик должен обеспечить решение двух диаметрально противоположных задач: 1) создать микрогетерогенное метастабильное твердое тело с максимальной дисперсностью неравновесных объемов и 2) обеспечить длительную стабильную работу всей схемы в целом, подавляя ее стремление к гомогенизации – выравниванию состава. Размеры активных областей ИС постоянно уменьшаются и в настоящее время намечается переход в субмикронную область» [13].

Таким образом, нанонаука несомненно существовала и развивалась задолго до появления и распространения соответствующего термина. В значительной степени нанонаука была представлена в

коллоидной химии. Однако я не являюсь сторонником такой позиции, в соответствии с которой новой науки на самом деле нет, и ее название ввели в употребление лишь в угоду моде и из конъюнктурных соображений. Эту точку зрения я обосновываю следующими соображениями.

1. Все науки взаимосвязаны и постоянно в той или иной степени проявляются тенденции к их интеграции и дифференциации. Осуждать их проявления или, тем более, препятствовать им вряд ли уместно. Но, вместе с тем, в диалектике существует закон отрицания отрицания, в соответствии с которым на качественно новом уровне возвращается то, что перед этим отрицалось. Наше время характеризуется качественно новым этапом развития науки о наносистемах. Во-первых, это проявляется в использовании научных результатов в наукоемких технологиях. Во-вторых, появилась качественно новая приборная база, включая зондовые микроскопы, позволяющая изучать наносистемы экспериментально и непосредственно проверять выводы теории.

2. Далеко не все наносистемы, даже такие традиционные, как аэрозоли, принадлежат к основным объектам коллоидной химии. Следовательно, было бы неверно говорить о тождественности нанонауки и коллоидной химии. А.И. Русанов во многом прав, относя те объекты и явления, которые описываются на атомно-молекулярном уровне, к коллоидной химии, а те, которые описываются на электронном уровне, к физической части нанонауки. Однако функционирование рабочих элементов микро- и наноэлектроники описывается на электронном уровне, а их получение и стабильность – на атомном уровне. В качестве примера можно указать на германиевые пирамиды, образующиеся самосборкой на поверхности кремния [14], а также на закономерности роста эпитаксиальных пленок. В [15] мы моделировали рост таких пленок на атомном уровне, но вряд ли можно считать, что эти и другие системы, связанные с процессами нуклеации, относятся лишь к области коллоидной химии.

3. Чисто прагматический довод: если возникновение и становление новой науки способствует развитию исследований в этой области, то это нужно только приветствовать и поддерживать. Другое дело, что следует по возможности препятствовать проявлениям чисто спекулятивных и авантюристических тенденций или, например, отнесения к новым достижениям нанонауки фильтров из пористых материалов, которые были изобретены и изучены 100 лет назад. Но эти негативные тенденции нельзя ассоциировать с нанонаукой самой по себе, поскольку основной целью любой науки является познание окружающего мира.

4. Единица длины 1 нм использовалась еще в 80-х гг. [16], т.е. уже тогда ощущалась необходимость в выделении нанонауки как самостоятельного научного направления.

**Список литературы**

1. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. М.: Мир, 2002.
2. Hill T.L. Thermodynamics of small systems. Part 1. New York, Amsterdam /W.A. Benjamin, INC, PUBLISHERS, 1963. 152 p.
3. Гиббс Дж. В. Основные принципы статистической механики (излагаемые со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики). М.-Л.: ОГИЗ, 1946.
4. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М. - Л.: ГИТТЛ, 1950.
5. Feynman R.P. Plenty of Room at the Bottom // Engineering and Science, 1960, No. 2. P. 22.
6. Samsonov V.M., Shcherbakov L.M., Novoselov A.R., Lebedev A.V. Investigation of the Microdrop Surface Tension and the Linear Tension of the Wetting Perimeter on the Basis of Similarity Concepts and the Thermodynamic Perturbation Theory // Colloids and Surfaces, 1999. V. 160. Issue 2. P. 117-121.
7. Tolman R.S. The effect of droplet size on surface tension // J.Chem.Phys. 1949. V. 17. № 2. P. 333-340.
8. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.Д. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004, С.8-9.
9. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Головенько Ж.В., Гафнер Ю.Я., Самсонов В.М., Харечкин С.С. Структурные переходы в малых кластерах никеля // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89, вып. 7. С. 425-431.
10. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.Д. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982, С.5.
11. Щербakov Л.М., Горохов В.М., Новоселов А.Р., Сухарев Ф.Н. Микрогетерогенные системы: статистическая термодинамика и модельные эксперименты. Препринт Института теоретической физики Академии наук Украинской ССР. Киев, 1986. 56с.
12. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
13. Чистяков Ю.Д., Райнова Ю.П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. М.: Металлургия, 1979. С. 5.
14. Medeiros-Ribeiro G., Vratkovski A.M., Kamins T.I., Ohlberg A.A., Williams R.S. Shape Transition of Germanium Nanocrystals on a Silicon (001) Surface from Pyramids to Domes // Science. 1998. V. 279. P. 353-355.
15. Бембель А.Г., Самсонов В.М., Пушкарь М.Ю. Молекулярно-динамическое исследование закономерностей и механизмов конденсационного роста островковых пленок // Известия РАН. Серия физ. 2009. Т. 73, №8. С. 1203-1205.
16. Мохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.И. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат. 1984. 224 с.

*Об авторе:*

САМСОНОВ Владимир Михайлович – доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ.