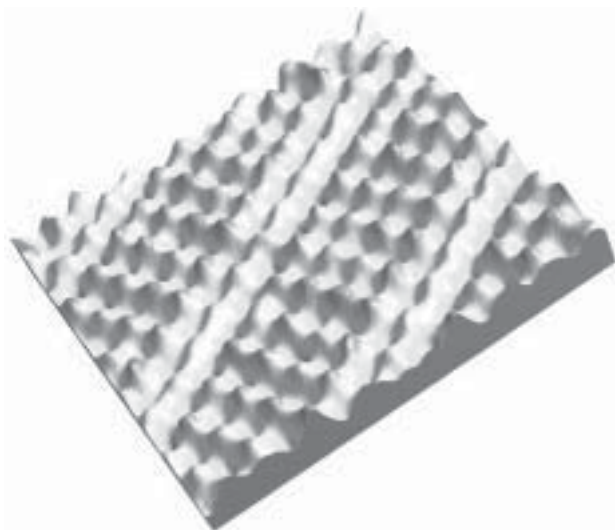


Nanoznanosti i nanotehnologije

M. Milun*

Riječ nanotehnologija postala je dio svakodnevice kako u znanosti i inženjerstvu tako i u masovnim medijima. Ogromna očekivanja u medicini i biologiji, informacijsko-komunikacijskim tehnologijama, elektronici i optoelektronici, materijalima i metrologiji čine taj interes razumljivim kada su u pitanju stručnjaci. Najveći dio interesa široke javnosti iniciran je znanstveno-fantastičnim scenarijima u kojima samoreplicirajući roboti dimenzija nekoliko nanometara bježe kontroli ljudi i bjesomučnim razmnažanjem, tj. trošenjem materije oko sebe, uništavaju život, i u krajnjoj konsekvenci, i anorganske forme pretvarajući svijet u mulj koji se sastoji od njih samih. Pa pogledajmo malo što je sve potrebno da proizvedemo takve male strojeve. Kao osnovni zaključak moramo uočiti činjenicu da strojevi takvih dimenzija postoje i da funkcioniraju u



Površina vanadija

(Slika je dobivena skenirajućim tunelirajućim mikroskopom (STM). Svaki brijeg odgovara atomu vanadija)

svakoj stanici živog organizma. To su proteini. Oni su visoko specijalizirani za određeni posao i u ovom trenutku smotek na početku razumijevanja kako da ciljano mijenjamo njihovu funkcionalnost. Velik napredak u računskim metodama i teorijskim modelima omogućava nam da studiramo stabilnost relativno velikih molekula kao i da simuliramo npr. terciarnu strukturu proteina, ali za tehnologije je bitno da riješimo inženjerski problem kreiranja proteina koji će formirati terciarnu strukturu zadane funkcionalnosti. Takvi molekularni strojevi trebali bi stvarati nove, manje osjetljive,

izdržljivije nano-strojeve koji bi potom, atom po atom, stvarali komponente i alate potrebne za mehaničku egzistenciju i funkcionalnost kompleksnijih sklopova i materijala. Ako bi od takvih mehaničkih dijelova napravili mehaničko računalo kakvo je polovinom 19. stoljeća pokušao napraviti Babage, ono bi bilo veliko oko $1 \mu\text{m}^3$. Procesori i računala koja će se bazirati na pojedinačnim molekulama, atomima i konačno na pojedinačnim elektronskim stanjima bit će daleko manjih dimenzija, tako da je moguće zamisliti sintezu nano-strojeva i nano-računala u neku vrstu inteligentnih i fleksibilnih nano-robota.

Moderna znanost proizvela je alat za manipulaciju pojedinim atomima i molekulama, tako da je formiranje struktura na vrlo niskim temperaturama slaganjem atoma na površinama postalo uobičajeno. Ta tehnika zove se skenirajuća tunelirajuća mikroskopija (STM), kojom se oslikava topografija površina tako da se vidi raspored atoma, studira dinamika kretanja atoma po površini, studira elektronska struktura površina i adsorbiranih čestica i to tako da se vide popunjena i prazna elektronska stanja, a u slučaju ugljikovih nano-cjevčica STMom je snimljena raspodjela elektronske gustoće pojedinačnih molekularnih orbitala. Pokazalo se pritom da je mijenjanjem dužine cjevčice moguće kontrolirati energetske razmake između pojedinih molekularnih orbitala i time kontrolirati elektronska svojstva takve molekule.

Time ujedno i pojedinačni elektronski nivoi jedne molekule postaju dohvatljivi za manipulaciju u kontekstu traženja novih, manjih i bržih procesora.

Ugljikove nano-cjevčice su same po sebi fascinantno područje istraživanja. Iako su otkrivene na samom početku devedesetih, danas su osnovica mnogih novih područja istraživanja u znanosti o materijalima i elektronici. Njihovom pojavom iniciran je i rad na stvaranju novih, drugačijih tipova nano-cjevčica, od anorganskih do kompleksnih lipidnih tvorevina.

Nano-cjevčice su najtvrdi poznati materijali. Njihov Young modul veći je od 1 TeraPa, što ih čini idealnim za ojačane kompozitne materijale i nano-mehaničke sisteme. Pored toga imaju fantastične električne osobine. One su jednodimenzionalni ili vodiči ili poluvodiči ili izolatori, ovisno o strukturi, a pojedinačne molekule mogu se modificirati

* Milorad Milun je znanstveni savjetnik Instituta za fiziku Sveučilišta u Zagrebu
milun@ifs.hr

tako da pokazuju tranzistorska svojstva. Nedavno je na jednoj takovoj cjevčici formiran cijeli logički sklop pretvaranjem dijela cjevčice u p-, a drugog dijela u n-tip poluvodiča. Ta se transformacija postiže grijanjem cjevčice u vakuumu, čime se stvara p-tip, dok se oksidacijom na zraku p-tip transformira u n-tip.

Pod utjecajem električnog polja ugljikove nano-cjevčice mogu emitirati svjetlost, tako da su već proizvedeni prvi zasloni u boji temeljeni na tom efektu, a postoji i izvještaj da su emitirale fotone u području rendgenskih zraka.

Očekuje se da će primjena nano-cjevčica u stvaranju kompozitnih materijala, elektroničkih i logičkih sklopova i video zaslona biti veoma značajna. Pored toga neka istraživanja pokazuju da bi ugljikove nano-cjevčice mogle biti djelotvorne spužve za upijanje nereaktivnih plinova kao što su He, Ar i sl. Prije toga je potrebno riješiti probleme vezane uz masovnu proizvodnju i brzu i učinkovitu selekciju cjevčica željenih karakteristika.

Proizvodnja nano-struktura upotrebom STM uređaja za sada je vrlo neučinkovita sa stanovišta proizvodnje i ograničena je na niske temperature. I pored toga napredak u tom području je vrlo značajan. Nedavno je u jednom STM eksperimentu pokazano da pojedinačni atomi (kobalta) na površini metala (bakra) mogu razlikovati pojedina adsorpcijska mjesta. Time je otvoren put za bolju kontrolu i manipulaciju pojedinačnim atomima na površinama. Jedan od znanstvenika uključenih u otkriće nazvao je to početkom "metrologije temeljene na atomu" i dodao: "Glavni utjecaj ovog rada je da sada bolje razumijemo proces manipulacije atomima tako da to znanje možemo prenijeti na druge sustave, npr. pozicionirati atome na poluvodičkim površinama da bi napravili stvarne nano-uređaje".

Istraživanja u kemiji dovela su do otkrića fenomena samoorganiziranja materijala na skali Avogadrovog broja molekula. Samoorganiziranje je fenomen dosta dugo poznat, ali napretkom istraživanja u nano-području postaje alternativnim i vrlo učinkovitim putem za formiranje kompleksnih struktura temeljenih na nano-česticama i to sa zadanim osobinama. Prekrasan primjer takvog istraživanja je samoorganiziranje lipidnih dvoslojnih nano-cjevčica u nano-tepih, koji u prisutnosti bakterije E. coli oblaže njezinu stanicu i nagrizi staničnu opnu. Te nano-cjevčice imaju promjer od 89 nm, zidovi debljine 27 nm sastoje se od pet lipidnih dvosloja a duljina cjevčica je najčešće oko 1 μ m. Cijela transformacija događa se u jednom koraku i to sa stopostotnom učinkovitošću. Nano-tepih, koji je rezultat fotopolimerizacije nano-cjevčica, mijenja boju iz tamnoplave u tamnocrvenu kada dođe u doticaj sa E. coli, a u prisutnosti detergenata i jakih kiselina boju mijenja u žutu ili crvenu. Taj tip istraživanja financirala je vojska SAD-a s ciljem nalaženja markera za bakterije koje bi se mogle upotrijebiti u biološkom ratovanju.

Pojam "nanotehnologije" pokriva znatno više nego što je to u gornjim primjerima pokazano. Iako ne postoji opće prihvaćena definicija nanotehnologija i nanoznanosti koja bi u potpunosti zadovoljila sve aspekte, sasvim je korektno opisati ih kao istraživanje i razvoj na skali atoma, molekula i makromolekula u području do 100 nm dužinske skale koje dovodi do razumijevanja osnovnih pojava i materijala na

nanoskali (nanoznanosti) i stvaranje i upotrebe struktura, uređaja i sustava koji imaju nova, željena svojstva uzrokovana njihovom malom dimenzijom (nanotehnologije). Dimenzije ispod 100 nm takve su da fenomeni kvantne fizike postaju dominantni nad fenomenima koje poznajemo u svakodnevnom iskustvu (klasična fizika). To se prije svega odnosi na restrukturiranje elektronskog sistema (kvantizacija) koje dovodi do novih elektronskih svojstava. Pored toga vrlo mali objekti imaju daleko veći omjer broja atoma koji su smješteni na površini i atoma u unutrašnjosti nego makroobjekti. To može znatno utjecati na strukturu, stabilnost i reaktivnost tog objekta, te time u stvari dobivamo "novi" materijal. Nano-dimenzionirane poluvodičke čestice mijenjaju osobine ovisno o veličini, tako da dvije čestice istog poluvodiča mogu emitirati različite boje. Taj efekt je već iskorišten u laboratorijskim uvjetima za označavanje određenih tipova bioloških ćelija tako da se čestice jedne boje "obuku" u protein koji prepoznaje jednu vrstu stanica (npr. kancerogene stanice), a druge čestice u protein koji prepoznaje drugu vrstu (npr. zdrave stanice).

Kemijska kataliza je područje u kojem veličina čestica igra značajnu ulogu, ne samo zbog ekonomskih razloga već ponajprije zbog kemijskih razloga. U stvari, u katalizi se nano-čestice upotrebljavaju već desetljećima, pa se opravdano može postaviti pitanje da li je današnji "bum" nanoznanosti i nano-tehnologija donio išta bitno novoga u katalizi. Na takva pitanja pokušalo se odgovoriti na nedavnom sastanku eksperata održanom u Philadelphia, SAD, u organizaciji Američkog kemijskog društva. Mišljenja su podijeljena, od onih koji smatraju da se prefiks nano previše (zlorabi) pa do onih koji ističu da razumijevanje katalitičkih procesa na atomarnom nivou može pozitivno utjecati na dizajn novih, kvalitetnijih katalizatora. U tom su smjeru u posljednja dva desetljeća išla istraživanja u fizici i kemiji površina, disciplini koja je znatno doprinijela razvoju eksperimentalnih metoda nano-znanosti, elektroničkih sklopova baziranih na tankim slojevima, magnetskoj pohrani i čitanju podataka i razumijevanju osnovnih procesa u nekim bitnim katalitičkim procesima. Ipak, ostaje činjenica da ni znanost o površinama ni nano-znanost do danas nisu dale bitan novi katalizator koji bi se temeljio na predviđanjima i dizajnu koji proizlazi iz tih disciplina. Otuda i dolazi skepsa mnogih eksperata u području kemijske katalize koji, donekle s pravom, smatraju da tu nano-uopće nije ništa novo.

Već se dulje vrijeme zna da katalitička aktivnost varira s veličinom čestica. Taj empirijski podatak očigledno zahtijeva objašnjenje na atomarnom nivou jer već vrlo male promjene kod nano-čestica, npr. metalnih oksida dovode do znatnih promjena u katalitičkom djelovanju. Takav primjer je volframov oksid na površini poroznog cirkonijeva oksida. Pokazalo se da protonirane W₂O₃ čestice pokazuju maksimalnu katalitičku učinkovitost u o-kislenjskoj izomerizaciji kada im je površinska koncentracija takva da 10 W atoma dolazi na 1 nm² i pri tome tvore dvodimenzionalne otoke. Premalene čestice nisu u stanju stabilizirati protone (naboj) potrebne za reakciju jer ne omogućavaju delokalizaciju naboja, dok prevelike čestice skrivaju katalitičke centre u svojoj unutrašnjosti.

Strukturne osobine čestica također mogu imati veoma velik utjecaj na njihova katalitička svojstva. Danas se istraživanja

tih osobina nano-struktura rade na modelnim sustavima u dobro definiranim uvjetima. Jedan od takvih smjerova je istraživanje rasta metalnih nakupina na površinama metalnih oksida. Tako je opaženo da se neki metali (npr. vanadij) kada se deponiraju na Al_2O_3 sloj koji je debljine dva monosloja, samoorganiziraju u nakupine podjednakih dimenzija, pri čemu nakupine slijede strukturu podloge i sve zajedno tvore dobro uređenu strukturu. Takvo samoorganiziranje je opaženo i na površinama poluvodiča gdje posebno impresivno djeluje potpuno pravilna struktura koju tvore nakupine aluminijske na površini Si(100), pri čemu su sve nakupine jednakih dimenzija i potpuno odvojene jedna od druge. Budući da su zbog malih dimenzija takve nakupine metala karakterizirane vrlo velikom površinom u odnosu na unutrašnjost, svojstva njihove površine vrlo su bitna za razumijevanje njihove reaktivnosti. Danas se veliki napori ulažu da se, na atomarnom nivou, razumije utjecaj defekata, dislokacija, stepenica, terasa i nečistoća na svojstva katalizatora. Tako se pokazalo da se formiranje nitro, nitrito i drugih površinskih adsorbata za vrijeme izlaganja površine čiste alumine i alumine pokrivene sa slojem paladija plinu NO odvija samo na kristalnim defektima kao što su granice zrna ili domena dok su "savršeni" dijelovi površine, terase, potpuno neaktivni.

U mnogim reakcijama hidrogenacije nano-dimenzije metalnih čestica su bitne za katalitičku aktivnost iz prostog razloga što se dio vodika veže na površinu metala, a dio absorbira u njegovu unutrašnjost. Vodik koji je vezan duboko u unutrašnjosti ne može sudjelovati u reakciji. Kod nano-čestica unutrašnjost je tako malena da sav vodik stoji na površini ili neposredno ispod nje i time lako sudjeluje u hidrogenaciji. Hidrogenacija nekih molekula zahtijeva veće nano-kristalite jer oni imaju veće površine određene strukture na kojima te molekularne vrste mogu adsorbirati i reagirati s vodikom. Problem kombiniranog utjecaja mnogih faktora je vrlo kompleksan i svaki proces optimizacije katalizatora morat će se odvijati za svaku reakciju zasebno.

Nalaženje i produkcija visoko učinkovitih katalizatora u obliku nano-čestica nosi u sebi problem sigurnosti za žive organizme koji dolaze u kontakt s tim kemikalijama. Masovna proizvodnja takvih reaktivnih, praktički nevidljivih čestica mogla bi ugroziti ne samo čovjeka nego i druge oblike života. Nažalost, sustavnih studija, otvorenih javnosti, o mogućem štetnom djelovanju nano-strukturiranih sustava koji su već u masovnoj upotrebi za sada nema. Rezultat toga je povećana zabrinutost ekološki orijentiranih grupa i porast otpora prema istraživanjima u nanotehnologijama. Najveći broj nano-dimenzioniranih materijala je još uvijek u laboratorijima, ali jedan dio njih vrlo će brzo početi izlaziti u široku upotrebu kroz niz oblika. Ugljikove nano-cjevčice najvjerojatniji su kandidat za buduću masovnu upotrebu, a o njihovom utjecaju na žive organizme gotovo se ništa ne zna. Očigledno, nacionalne i svjetske zdravstvene organizacije kasne s propisima u tom području. Veliku pomoć tu mogu pružiti sami istraživači, posebno oni uključeni u istraživanja ciljane isporuke lijekova. Ideja tih istraživanja je da se vrlo mala količina lijeka smjesti na neku nano-česticu koja prepoznaje bolesnu stanicu i samo njoj isporučuje lijek. Da bi se u tome uspjelo, potrebno je ispuniti veoma veliki skup uvjeta: od poznavanja fizikalnih i kemijskih svojstava nano-čestice, njezine interakcije s molekulama lijeka, ponašanja tog vezanog kompleksa u različitim uvjetima kroz koje mora proći na putovanju iz okoline u pacijenta, kroz pacijenta do stanice, u stanicu i iz stanice u otpadne tvari organizma. Fizičari, matematičari, kemičari, biolozi, farmaceuti i liječnici moraju biti u istom timu, svatko unoseći svoju ekspertizu i konstruktivno je vezujući za tuđa znanja. Upravo ta interdisciplinarnost čini uzbudljivu osnovu svih istraživanja u nanoznanostima i nanotehnologijama, a učinci nastale sinergije mogli bi čovječanstvo odvesti prema svijetu bez energetskih kriza, zagađenog okoliša i polumrtve prirode, gladi i masovnih epidemija. No "svako lice ima naličje", rekao bi pesimist, "Osim Möbiusove petlje", odgovorio bi cinik, a možda i optimist.