

ИЮЛЬ – АВГУСТ 4/2010

ISSN 0869-7078

НАУКА В РОССИИ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК



**Познание мозга –
процесс бесконечный**

Контуры энергетики будущего

Летопись прорыва в космос

НЕЙТРОНЫ В НАНОДИАГНОСТИКЕ

Доктор физико-математических наук Виктор АКСЕНОВ,
научный руководитель
Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка
Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ)
(город Дубна, Московская область),
заведующий кафедрой нейтрографии
Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова

Возможность исследовать природу окружающего мира за гранью известного всегда привлекала человека. Чтобы увидеть микропроцессы, происходящие в веществе, ученые изобрели микроскоп, но для изучения поведения входящих в его состав малых объектов – атомов и молекул – нужны иные инструменты, например, невидимое глазу нейтронное излучение, с помощью которого можно получать значительно больше полезной информации. А при создании наноразмерных структур оно имеет свои неоспоримые преимущества.

ЗАЧЕМ НУЖНЫ НЕЙТРОНЫ?

Для получения наноматериалов необходимы два условия. Прежде всего – пространственное ограничение (конфайнмент), связанное с тем, что размеры их составных элементов обусловлены длиной характерных физических величин (например, свободного пробега электронов). Как правило, оно имеет интервал от единиц до нескольких сотен нанометров. Отсюда следует общее свойство наноматериалов – большая роль поверхности, ограничивающей структурные элементы.

Другое условие – самоорганизация, или самосборка, в результате чего и образуются структуры из атомов и молекул, причем в процессе «снизу вверх» (заметим, именно это отличает технологии Природы от используемых до недавнего времени человеком). В процессе самоорганизации возникают структуры, меняющиеся с течением времени, что порождает одну из главных проблем – стабилизацию наноматериалов с заданными параметрами.

С помощью нейтронов можно контролировать создание этих условий, т.е. производить нанодиагностику, а также исследовать явления, происходящие в мелкомасштабных объектах. Причем в ряде случаев нейтроны незаменимы, что обусловлено особыми отношениями данных частиц с веществом.

Являясь нейтральными, они взаимодействуют с ядрами атомов, а не с электронными оболочками. Причем длина рассеяния нейтронов на изотопах одного и того же элемента может существенно отличаться, что позволяет «видеть» легкие ядра на фоне тяжелых, эффективно применять метод изотопного контраста. Особенно ярко это проявляется в системах, содержащих водород, – в полимерах, биологических объектах, органических и водных растворах.

Наличие у нейтрона магнитного момента позволяет изучать магнитные структуры и определять их микроскопическое строение. Слабо взаимодействуя с веществом, они не разрушают даже деликатные биологиче-



Экспериментальный зал реактора ИБР-2.

ские системы и проникают в глубь образца, благодаря чему в эксперименте можно использовать дополнительные устройства – камеры высокого давления, печи, сложные криостаты, электромагниты.

В нейтронной нанодиагностике ученые активно используют все виды рассеяния: дифракцию, малоугловое рассеяние (подразумевающее лишь незначительное отклонение от направления падающего луча), рефлектометрию (измерение параметров нейтронного пучка при скользющем угле падения), а также неупругое рассеяние.

Особенно отметим нейтронную рефлектометрию, которая начала интенсивно развиваться в 1980-х годах после создания технологии получения слоистых наноструктур. В последнее десятилетие помимо техники зеркального отражения, дающей информацию о структуре образца по глубине, экспериментаторы используют методы незеркального (диффузного), а также дифракции и малоуглового рассеяния вблизи угла скольжения для сбора данных о структуре, свойствах образца и в плоскости по двум координатам. В результате нейтронная рефлектометрия открывает возможность полного изучения систем с пониженной размерностью на наноуровне, в том числе магнитных многослойных пленок, полосчатых структур, квантовых точек, полимеров с включениями магнитных наночастиц, мультиламеллярных везикул («многослойных пузырьков»), магнитных жидкостей.

Рассмотрим некоторые примеры применения технологий использования нейтронов в диагностических и исследовательских целях, разработанных нами на исследовательском ядерном импульсном реакторе ИБР-2* ОИЯИ.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Интерес к коллоидным растворам (дисперсиям) наноразмерных материалов на основе углерода проявляется в различных областях науки и техники, включая биомедицину. Дело в том, что углеродные наночастицы, в частности фуллерены** и их кластеры, создают

широкие возможности для функционализации – присоединения к их поверхности биомакромолекул. Открытие в 1985 г. фуллеренов – одной из трех основных форм чистого углерода (две другие – графит, алмаз) – стало одним из ярчайших событий конца XX в. С самого начала наука об этих химически стабильных замкнутых поверхностных структурах носила междисциплинарный характер: они были предсказаны в квантово-химических расчетах, обнаружены при изучении космической пыли, впервые синтезированы в 1985 г. американцем Ричардом Смоли и британцем Харольдом Крото (Нобелевская премия 1996 г.) с использованием физических методов (испарение графита в перекрестных лучах лазеров). После получения в 1990 г. физиками Вольфгангом Кретчмером (Германия) и Дональдом Хаффманом (США) фуллереновых систем в макроскопических количествах во многих лабораториях мира приступили к изучению их необычных физических и химических свойств. По времени эти работы совпали с осознанием особого значения наноматериалов и нанотехнологий, поэтому фуллерены часто используют в качестве их «символа».

Специалисты Дубны занялись фуллеренами вскоре после их открытия, но системно – по установлению контактов с Институтом терапии Академии медицинских наук Украины, где предложили оригинальный способ их растворения в воде. Помимо конкретных вопросов, связанных с данной темой, объектом изысканий стала проблема кластерного состояния вещества – одна из ключевых в современной физике и химии. Ее основы мы разрабатывали с нашими институтскими коллегами из Лаборатории теоретической физики им. Н.Н. Боголобова*.

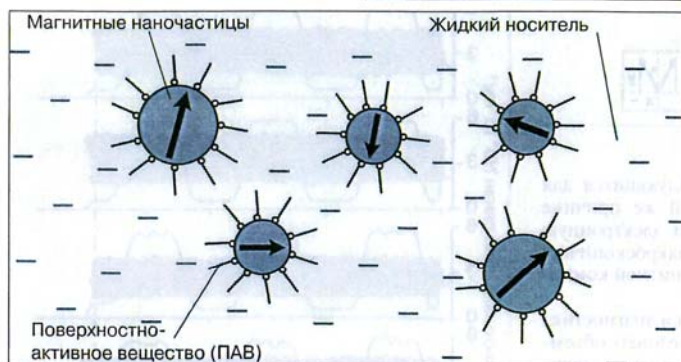
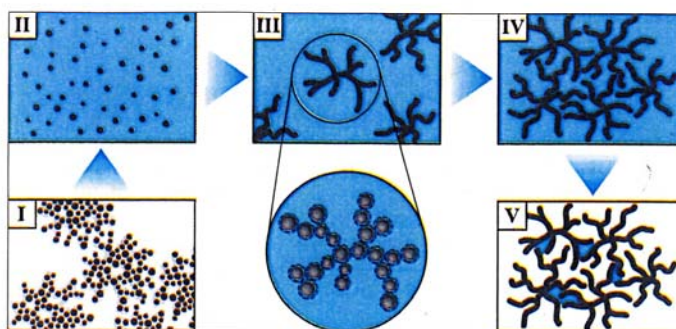
Создание устойчивых водных растворов углеродных наноматериалов, перспективных с медико-биологической точки зрения (они обладают противовирусной активностью, не имеют канцерогенных и мутагенных свойств, не подавляют процессы клеточного дыхания, не влияют на систему свертывания крови), – задача амбициозная. Мы решаем ее методом малоуглового рассеяния нейтронов, определяя в жидких дисперсиях

*См.: В.Аксенов. Ядерный импульсный реактор. – Наука в России, 2002, № 6 (прим. ред.).

**Фуллерены. – Наука в России, 2000, № 6 (прим. ред.).

*См.: Д. Ширков. Уроки Боголобова. – Наука в России, 2009, № 4 (прим. ред.).

Эволюция кластерной структуры наноалмазных дисперсий: начальный порошок с кластерами размером более 40 нм фрактальной размерностью ~ 2,5 (I); диспергированный ультрананокристаллический алмаз (II); он же в растворе низкой (~ 1%) (III) и высокой (~10%) концентрации нанокристаллов алмаза фрактальной размерностью ~ 2,3 (IV); ультрананокристаллический алмаз после выпаривания (V).



Принципиальная схема строения магнитных жидкостей.

фуллеренов и других нанокристаллических частиц множество важных физических параметров. Разрешение метода при современных возможностях развития нейтронных источников составляет порядка 1 нм, точность определения параметров – менее 0,1 нм.

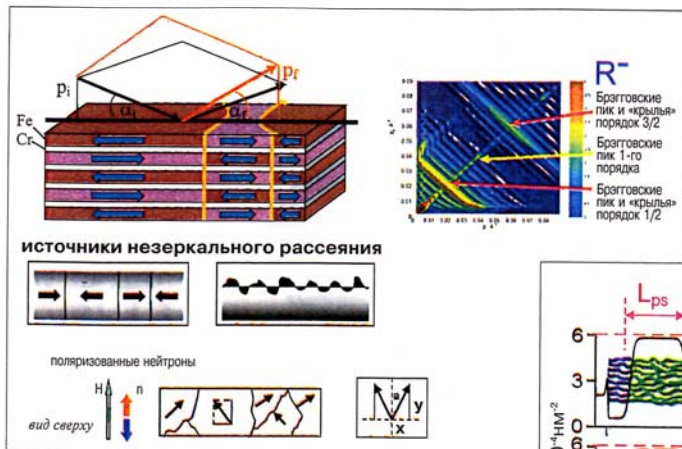
Следует указать и на его преимущество перед рентгеновским рассеянием. Последнее практически нечувствительно к наличию атомов водорода (H) и его изотопа – дейтерия (D) в структуре материала, в то время как их ядра являются сильными рассеивателями для нейтронного излучения. Значит, с его помощью можно точнее определять положение H и его тепловых колебаний в кристаллической структуре. Кроме того, длины нейтронного рассеяния водорода и дейтерия имеют противоположные знаки, что позволяет применять технику «вариации контраста», т.е. изменяя изотопный состав образца (варьируя количество H и D), экспериментатор способен менять вклад в рассеяние различных составных частей исследуемого объекта.

МАГНИТНЫЕ ЖИДКОСТИ

В физике магнетизма вещества разделяют на слабо- и сильномагнитные в зависимости от величины магнитной восприимчивости. В жидком состоянии сильномагнитные вещества в природе не встречаются. Однако уже более 40 лет изучают и используют их искусственные аналоги. Данные системы (их еще называют феррожидкостями), представляющие собой искусственно

синтезированную устойчивую коллоидную взвесь из магнитных наночастиц размером около 10 нм, поверхностно-активного вещества, препятствующего их слипанию, и жидкого носителя можно встретить в различных технических устройствах. Впервые их применили в 1960-х годах в США для замены подшипников в шлемах космонавтов. Эти материалы оказались перспективными в биомедицине (локальная доставка лекарственных средств в организм, диагностика, терапия опухолей). Знание структуры, магнитных свойств и их изменений в разных условиях важно для понимания и управления механизмами стабилизации феррожидкостей, что, в свою очередь, определяет возможность их эксплуатации в конкретных приложениях и технологиях.

Диагностика таких структур осложнена тем, что входящие в их состав наночастицы высокодисперсны, многокомпонентны и сильно взаимодействуют в магнитном поле, что усложняет применение классических подходов и требует их дальнейшего развития. Иное дело – нейтронное излучение, в частности малоугловое рассеяние. Оно позволяет одновременно анализировать атомную и магнитную структуру феррожидкостей в широком диапазоне размеров (1-100 нм) посредством изотопного замещения водорода на дейтерий и рассеяния поляризованных нейтронов. Кстати, рентгеновское излучение не обладает таким преимуществом из-за слабого взаимодействия с водородом и малого контраста компонент в органических молекулах по-



Рефлектометрия с использованием поляризованных нейтронов. Вверху слева показана геометрия эксперимента, справа – карта интенсивностей рассеяния нейтронов с заданной поляризацией. Внизу отражены особенности магнитной структуры образца.

верхностно-активных веществ, использующихся для стабилизации данных систем. По той же причине нельзя использовать в полную силу и электронную микроскопию, и магнитометрию – макроскопический метод, чувствительный лишь к магнитной компоненте феррожидкостей.

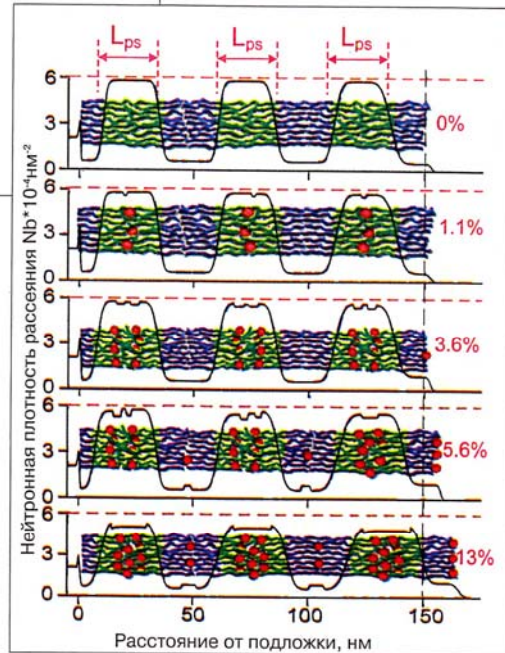
Применение малоуглового рассеяния в диагностике важно еще и потому, что позволяет исследовать объемные образцы без какой-либо существенной их модификации. При использовании технологий электронной микроскопии и рентгеновского рассеяния всегда встает вопрос учета влияния на микроструктуру образца взаимодействия с измерительной ячейкой. А при изучении феррожидкостей нейтронными методами такая проблема практически отсутствует.

СЛОИСТЫЕ МАГНИТНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Относящиеся к классу систем с пониженной размерностью, они проявляют только присущие им необычные свойства: различного типа обменное взаимодействие между магнитными слоями, сильноразвитые флуктуации, эффекты близости и др. А широкую известность приобрели благодаря «связке» железо – хром: в конце 1987 г. немецкий физик Петер Грюнберг и его коллега из Франции Альберт Фер открыли в слоистых наноструктурах эффект гигантского магнетосопротивления (оба в 2007 г. были удостоены Нобелевской премии). Эти системы эффективно используют в качестве элементов магнитной памяти. Более того, ученые считают: они станут основой нанoeлектроники будущего.

Рефлектометрия поляризованных нейтронов дала ответ на вопрос о связи обнаруженного эффекта с магнитными доменами. Как оказалось, они не влияют на электрические свойства. При этом удалось выявить новое расположение магнитных доменов, появляющихся при четном числе слоев железа и хрома.

В последнее время большой интерес вызывают слоистые гетеросистемы ферромагнетик – сверхпровод-

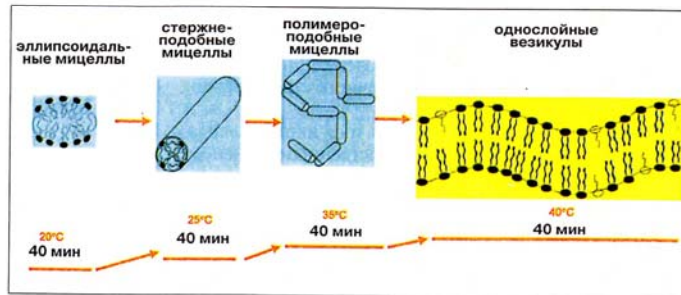


Распределение магнитных наночастиц Fe_3O_4 (красные кружки) при меняющейся концентрации в слоистых пленках на основе сополимеров полистерин-блок-полиметалкрилат (дейтерированный) после отжига при $160^\circ C$ в течение 3 ч: наночастицы упорядочиваются в слоях одного из сополимеров – полистерина (обозначен зеленым цветом).

ник, перспективные для спинотроники*. Скажем, создание структур этого ряда железо-ниобий и железованадий открыло путь к проблеме, поставленной еще в 1950-е годы выдающимся советским физиком, лауреатом Нобелевской премии 2003 г. академиком Виталием Гинзбургом и известным американским специалистом Филиппом Андерсоном, о влиянии сверхпроводимости на магнитное состояние ферромагнетика в ре-

*Спинотроника (от англ. spin electronics – спиновая электроника) – область науки, изучающая взаимодействие собственных магнитных моментов электронов (спинов) с электромагнитными полями и разрабатывающая на основе обнаруженных явлений и эффектов магнитоэлектронные приборы и устройства (прим. ред.).

Самосборка
липидной мембраны в смеси
димиристоилфосфатидилхолин-холат
натрия при изменении температуры
от 20 до 40 °С со скоростью 0,2 °С/мин.



Нейтронный рефлектометр «РЕМУР»
на реакторе ИБР-2.



результате эффектов близости. Попытки решить ее методами ядерного магнитного резонанса и мёссбауэровской спектроскопии* на источниках синхротронного излучения показали: влияние есть, однако вопросы о его механизме и магнитной структуре нового состояния, названного криптоферромагнитным, остаются открытыми. Используя метод рефлектометрии поляризованных нейтронов, мы экспериментально доказали: оно имеет кластерную структуру нанометровых размеров. Сегодня на повестке дня — изучение их параметров и природы возникновения, для чего мы разработали метод послойной нейтронной магнетометрии с использованием усиленных стоячих нейтронных волн. На этом пути возможно достижение рекордного пространственного разрешения магнитной структуры на уровне 0,1 нм.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Эти материалы, представляющие собой тонкую полимерную пленку слоистой структуры, становятся все

*Мёссбауэровская спектроскопия — метод ядерного гамма-резонанса, основанный на эффекте Мёссбауэра (назван по имени первооткрывателя — немецкого физика Рудольфа Мёссбауэра), — резонансном поглощении без отдачи атомным ядром монохроматического γ -излучения, испускаемого радиоактивным источником (прим. ред.).

более востребованными в биотехнологии, электронике, других отраслях промышленности. «Изюминку» им придают наночастицы с различными свойствами, встраиваемые самоорганизующимся образом в процессе приготовления в полимерную матрицу. Регулируя его условия, можно получать новые функциональные материалы с формируемыми в наномасштабе свойствами.

Мы изучали магнитные полимерные наноконпози- ты. Их получают послойным перемешиванием компонент вращением. Базовую матрицу ламеллярной структуры создают в результате отжига. Магнитные наночастицы, введенные в двойной блок-сополимер, образуют нанолиты, размеры которых зависят от концентрации добавленной примеси. Задача состоит в том, чтобы изучить устойчивость указанной композитной полимерной пленки. Когда же найдены условия стабилизации нового материала, можно приступить к изучению его магнитных свойств.

Проведенные в нашей Лаборатории опыты показали: наночастицы магнетита собираются в слоях одного из полимеров и тем самым уходят от взаимодействия с другим. Это — новое явление. Еще в 1907 г. английский химик Спенсер Пиккеринг установил: смеси стабилизируются наночастицами, располагающимися по границам раздела компонент (стабилизация Пиккеринга). Здесь же они упорядочиваются в нанолитах внутри слоев сополимерной многослойной пленки.

Введение примесей провоцирует ряд структурных изменений: увеличивается толщина композита за счет роста каждого бислоя, наблюдается заметное повышение параметра шероховатостей, что означает ослабление устойчивости материала. О том же свидетельствует и поведение корреляционной длины (размер домена в плоскости). Ее сокращение говорит об изменении параметров границ между слоями и уменьшении упругости между двумя полимерами. Эти данные, полученные методами нейтронной нанодиагностики, служат важной информацией для технологов.

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЖИВАЯ ПРИРОДА

Науки о жизни для физиков заслуживают особого внимания не только потому, что XXI в. считают временем их расцвета. Строго говоря, нанотехнологии — не что иное, как использование технологий живой природы в научно-технической сфере. Для того чтобы ов-

ладеть ими, ученые все больше применяют физические методы в биологии, медицине, фармакологии. Здесь мы обсудим одну из тем молекулярной биологии, посвященных изучению клеточного строения живых организмов.

Клетка – основная структурная и функциональная единица жизни, обладающая собственным обменом веществ, способная к самостоятельному существованию, воспроизведению и развитию, хранящая, перерабатывающая и реализующая генетическую информацию. Ее средний размер находится в диапазоне от 100 нм до 5 мм, однако типичный для прокариотических клеток составляет 1–10 мкм, а для эукариотических – 10–15 мкм. Впрочем, эти живые формы содержат множество структурных единиц и меньшего размера, называемых органеллами. Они выполняют специфические функции, например, вырабатывают энергию или приводят клетку в движение. Начиная с 1970-х годов сотрудники нашей Лаборатории совместно с Институтом белка РАН (город Пушкино Московской области) по инициативе академика Александра Спирина и профессора Игоря Сердюка изучали одну из таких внутриклеточных структур – рибосому, основная функция которой – сборка белковых молекул из аминокислот, доставляемых к ним транспортными ДНК. В результате была установлена модель функционирования этой биологической «молекулярной машины» размером ~20 нм. В мире в области рибосомологии, одним из основателей которой является Спирин, работают сотни научных групп, на это выделяют большие средства. В 2009 г. Венкатраман Рамакришнан (Великобритания), Томас Стейц (США) и Ада Йонат (Израиль) получили Нобелевскую премию за исследование структуры и функций рибосом.

Изучение еще одной органеллы – митохондрии, участвующей в процессах дыхания и преобразующей высвобождаемую при этом энергию в форму, доступную для использования другими структурами клетки, мы проводили по инициативе Института физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского МГУ им. М.В. Ломоносова. Полученные с помощью нейтронов данные помогли разобраться в механизме работы и этой «энергетической станции».

Органеллы со всех сторон окружены жидкой цитоплазмой, а сама клетка ограничена липидно-белковой оболочкой – клеточной или плазматической мембраной. Ее имеют и более мелкие единицы – те же митохондрии. Но структура мембран в силу многообразия, сложности и многокомпонентности до сих пор до конца не определена.

Эта проблема заинтересовала специалистов нашей Лаборатории. Как известно, клетки эпидермиса кожи (корнеоциты) образуют матрицу с входящими в ее состав керамидами, жирными кислотами, холестерином и его производными. Именно она определяет проницаемость кожи для воды и является главным барьером для транспорта лекарств. Поэтому изучение влияния керамида и холестерина на наноструктуры липидных мембран имеет важное как научное, так и практическое значение. В настоящее время эти работы развернуты практически во всех крупных научных центрах, в

ведущих фармацевтических и парфюмерных фирмах. Отраслевые лидеры – L’Oreal, Christian Dior, Lancome и др. – используют фосфолипиды и керамиды как основные компоненты своей продукции. Важная ее часть – однослойные и многослойные везикулы (липосомы).

По структуре липидная мембрана – жидкокристаллический нанообъект, в принципе доступный для рентгеновского зондирования. Однако диагностировать наноструктуру однослойных везикул стандартным способом не удавалось. Лишь недавно разработанный в нашей Лаборатории метод разделенных формфакторов позволил сделать это. Оказалось, что их агрегация в кластеры – фактор отрицательный, влияющий на эффективность применения везикулярных переносчиков лекарств. Физико-химические основы процесса мы изучали методом малоуглового рассеяния нейтронов, используя изотопический контраст при дейтерировании. Полученные результаты востребованы нанобиотехнологами.

НЕ УПУСКАЯ ЛИДЕРСТВА

В 1984 г. ОИЯИ стал обладателем самого высокопоточного импульсного источника нейтронов в мире – реактора ИБР-2. В 2006 г., спустя 22 года, он полностью выработал установленный проектом ресурс. С 1996 г. институт осуществляет программу его модернизации*, нацеленную на замену основного оборудования, повышение безопасности и эксплуатационной надежности, улучшение основных параметров. После завершения этих работ наука получит, по сути, новую модернизированную установку – ИБР-2М с потоком нейтронов в импульсе $2 \cdot 10^{16}$ н/см²/с. Это позволит нам еще 20–25 лет сохранять лидирующие позиции среди нейтронных источников в мире. В ноябре 2008 г. началась сборка реактора, а на конец 2010 г. намечены первые эксперименты.

В планах – традиционные исследования по физике и химии конденсированных сред (твердых тел и жидкостей), полимеров, молекулярной биологии, коллоидной химии, материаловедению, геофизике и получение результатов, находящих применение в биомедицине, фармакологии, инженерных разработках, технологиях создания новых материалов и устройств. В значительной степени они относятся к нанонаукам и могут быть реализованы в нанотехнологиях.

Важна также нацеленность ИБР-2М на подготовку молодых специалистов, которую мы осуществляем на кафедре нейтронографии МГУ им. М.В. Ломоносова и в Учебно-научном центре ОИЯИ. Она изначально носит междисциплинарный характер. Так что реактор станет хорошей базой для реализации современных требований к науке и образованию.

*А. Сисакян. Мировая слава Дубны. – Наука в России, 2006, № 2; А. Сисакян. Каркасные проекты – прорыв в будущее. – Наука в России, 2008, № 6 (прим. ред.).

Иллюстрации предоставлены автором