

**ОСНОВЫ ИМПУЛЬСНОГО НАНОИНЖИНИРИНГА
БИОМИМЕТИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ**

**Principles of Impulse Nanoengineering
of Biomimetic Nanosystems**

Даны основы теории и результаты компьютерного имитирования квантовой кинетики процессов импульсного наносинтеза. Построены модели, описывающие физико-химические процессы самосборки и самоорганизации активных наночастиц по биомиметическому типу. Методами компьютерного моделирования изучены самосборка и самоорганизация биомиметических наносистем активных наночастиц серебра.

Ключевые слова: наносистема, биомиметика, диссипативные наноструктуры, импульсный субфемтосекундный процессинг, наносинтез, теория, компьютерное моделирование.

Введение. В общем введении в наноинжиниринг биомиметических наносистем будем исходить из того, что каждое новое понятие легче всего разъяснить через его сопоставление с хорошо известными понятиями и представлениями [1]. Известно, что инжиниринг означает способы сборки систем из структурных элементов. Игровые манипуляции с кубиком Рубика или элементами конструктора Лего — это примеры инжиниринга. Наноинжиниринг в этой связи означает часть способов сборки, в которых манипуляция (процессинг) проводится в масштабе нанометров. Два других понятия относятся к тому, как (биомиметика) и чем (наносистемы) манипулируют.

Термин «наносистема» указывает на то, что структурными элементами выступают наночастицы и из них конструируются наносистемы микрочастиц вышестоящего микрометрового масштабного уровня строения вещества. В свою очередь, отдельные наночастицы включают в себя структурные частицы более глубокого уровня — атомы.

Возникает естественный вопрос о том, как выполняется процессинг в триаде «микрочастица — наночастица — атом». Наиболее часто рассматриваются две схемы выполнения процессинга: нанотехнологии «сверху — вниз» (микрочастица → наночастица → атом) и «снизу — вверх» (микрочастица ← наночастица ← атом). Понятно, что в первом случае воздействие оказывается на саму микрочастицу (как в кубике Рубика), во втором случае — на атомы и молекулы, из которых, как в Лего-конструкторе, собираются наночастицы и затем микрочастицы.

The article considers the foundation of the theory and the results of computer imitation of quantum kinetics processes of impulse nanosynthesis. The models describing physical and chemical processes of self-assembly and self-organization of active nanoparticles belong to the biomimetic type are constructed. Computer modeling is used for studying self-assembly and self-organization of biomimetic nanosystems of active silver nanoparticles.

Key words: nanosystem, biomimetics, dissipative nanostructures, impulse subfemtosecond processing, nanosynthesis, theory, computer simulation.

Третья схема процессинга по типу «микрочастица ← наночастица → атом» стала рассматриваться только недавно, как наиболее перспективная в будущих нанотехнологиях [2–5]. Она может быть названа «биомиметической» или «биоподобной» [6–11]. Введенное понятие не следует путать с известным термином «бионика», означающим использование позаимствованных у биологических объектов решений в задачах техники.

Третья схема наносинтеза по типу «микрочастица ← наночастица → атом» имеет ряд принципиальных проблем. Она лежит в основе сверхскоростных и сверхселективных импульсных нанотехнологий, протекающих под контролем «наноботов». Для их синтеза нужно применять импульсы, пространственная протяженность которых сравнима с размером активируемых биоподобных наночастиц — наноботов. Это — диапазон волновых пакетов ближнего, вакуумного и экстремального УФ с энергией квантов 10^1 – 10^2 эВ и мягкого рентгена (10^2 – 10^3 эВ). Длительность импульсов должна составлять порядка десятков аттосекунд (10^{-17} с). При этом ширина полосы неопределенностей энергии в импульсе достигает порядка 10^2 эВ. Она попадает на границу областей экстремального УФ и мягкого рентгена. Поэтому актуальными являются задачи построения теории и методов компьютерной имитации субфемтохимических процессов квантовой релаксации активных наноботов — поглотителей и источников сверхкоротких импульсных излучений в веществе.

Цель данной работы — краткое описание основных элементов теории и компьютерной имитации им-

пульсных экстремальных процессов инжиниринга биомиметических наносистем. Они связаны с предполагаемым использованием в нанотехнологиях нового поколения импульсов острофокусируемого лазерного излучения ультрафиолетового и мягкого рентгеновского диапазонов с энергией квантов до 1 кэВ [12, 13]. Субфемтосекундные импульсы такой радиации могут инициировать синтез биомиметических наночастиц с критическими размерами от 0.3 до 10 нм [8]. Последствия наноинжиниринга биомиметических наносистем в этих импульсных условиях исследованы на примере квантовой релаксации биомиметических наночастиц серебра.

Элементы теории экстремальных биомиметических наносистем. В биомиметических нанотехнологиях воздействием на сами наночастицы производится управление сразу двумя смежными процессами: самосборкой атомов в наночастицы (наночастица → атом) и самоорганизацией наночастиц в микрочастицы (микрочастица ← наночастица). Возникает естественный вопрос о механизме искусственного «сотворения» первичных биомиметических наночастиц в веществе — основных структурных элементов биомиметического наноинжиниринга. Ответ на этот вопрос дает современная теория квантовой релаксации неравновесных открытых наночастиц в диссипативной системе конденсированного состояния [14]. Кратко его можно сформулировать так. Субфемтосекундные импульсы ультрафиолета с энергией фотонов от 10 до 100 эВ и мягкого рентгена от 100 до 300 эВ создают релятивистские аттосекундные экситонные флуктуации спиново-зарядовой поляризации плотности электронов, разрушающие в нанометровом масштабе адиабатические атомно-молекулярные структуры, формируя вместо них неравновесные диссипативные наноструктуры наночастиц. Биомиметические наночастицы возникают в условиях, когда диссипация энергии в конденсированном состоянии происходит в результате процессов множественного рождения и уничтожения квантово-запутанных электрон-дырочных пар. Эти финитные в пространстве-времени квантовые флуктуации электронного вакуума конденсированного состояния задают квантовую диссипативную структуру «компактонов», описание которых получено в рамках теории квантово-полевой химии [15–17]. Компактоны создают сильную корреляцию движения атомов на своих пространственных носителях, формируя из них биомиметические наночастицы. Время «сотворения» наночастиц размером меньше 10 нм длится порядка десятков аттосекунд. Это — адиабатический процесс, происходящий при «неподвижных» ядрах. После стадии формирования компактных биомиметических наночастиц идет неадиабатический процесс их релаксации в результате самоорганизации в системы микрочастиц за счет обменного взаимодействия между наночастицами. При этом энергия релакса-

ции ядерно-электронной подсистемы накапливается за счет внутренней конверсии на квантово-запутанных электрон-дырочных парах, входящих в состав компактона, до тех пор, пока они не диссипируют эту энергию в конденсированной среде за счет двух конкурирующих процессов уничтожения: а) делокализации или б) распада с рождением экситонов. После этого происходит уничтожение биомиметических наночастиц и повторение цикла самосборки атомов в наночастицы и самоорганизации из них клеточных микрочастиц в процессе диссипативной квантовой релаксации.

В квантовой кинетике диссипации существуют три фундаментальных физико-химических механизма трансформирования биомиметических наносистем [8]. Их можно описать с помощью операторов унитарно-эквивалентного, унитарно-неэквивалентного и неунитарно-эквивалентного сдвига наносистем во времени. Последние два механизма нелинейные. Они формируют мультикинетический характер квантовой релаксации, придают ей бифуркационный характер и способствуют формированию аттракторов биомиметических наносистем, в которых квантовые диссипативные наноструктуры могут находиться долго в стационарных неравновесных состояниях, флуктуируя по энергии и форме.

В условиях биомиметической неравновесности преобладают неадиабатические процессы квантовой релаксации наносистем: их длительность на два порядка превышает длительность стадий адиабатического движения. Для сравнения напомним, что типичные химические процессы по преимуществу состоят из адиабатических стадий, например, колебательного движения атомов, а неадиабатическое движение наблюдается на коротких отрезках времени протекания химических реакций, когда исчезает определенная атомно-молекулярная структура связей в реакционной зоне химических реакций. Таким образом, биомиметические нанотехнологии это — антипод химических технологий. В них материал перманентно находится в стадиях неадиабатических «химических» реакций, и только на очень короткие отрезки времени проявляется его адиабатическая атомно-молекулярная структура. Важно отметить и другое существенное отличие между этими технологиями. Чередование стадий квантовой релаксации биомиметических наносистем происходит за фемтосекунды, когда в атомно-молекулярных диссипативных системах оно существенно медленнее — за пикосекунды. Этим и определяется существенное различие в энергетическом диапазоне процессинга химических и биомиметических диссипативных систем вещества. Первые можно импульсно инициировать лазерным излучением видимого и инфракрасного диапазона. В случае биомиметических наносистемных процессов потребуются импульсы жесткого ультрафиолета и мягкого рентгена. Таких

импульсных лазеров нет из-за принципиальных трудностей с созданием когерирующих и фокусирующих систем для этого диапазона длин волн. Разработка таких систем — одна из важнейших проблем современных нанотехнологий.

Компьютерное имитирование биомиметических наносистем. В этом разделе мы рассмотрим результаты компьютерного моделирования квантовой диссипативной кинетики экстремальных биомиметических наносистем. Более подробно детали метода и алгоритмов моделирования таких процессов изложены в монографии [8]. Для исследования процессинга биомиметических (биоподобных) наносистем были использованы мультимедийные программные пакеты «Компьютерная нанотехнология» и «Компьютерный наноинжиниринг» [18, 19]. Рассмотрим для примера закономерности фемтосекундного наноинжиниринга биомиметической самоорганизации и самосборки серебра [20].

Результаты компьютерного имитирования квантовой релаксации кубических наночастиц серебра с длиной ребра $L=1.8$ нм, содержащих 500 атомов, при $T = 300$ К показаны на рисунке 1. Видно, что биомиметическая наночастица частично потеряла исходную кристаллическую структуру и форму в аттракторе (б). При этом видна разнознаковая кривизна граней аттрактора (б). Это — активная химическая наночастица. Биомиметическая наночастица серебра флуктуирует относительно среднего уровня энергии, который на сотни кДж/моль лежит выше энергии аналогичного по составу термодинамически равновесного кластера атомов серебра. Без потери устойчивости амплитуда фемтосекундных флуктуаций энергии аттрактора биомиметической наночастицы серебра достигает десятков кДж/моль. На рисунке 2 для сравнения представлен результат биомиметической самосборки и самоорганизации дендритного аттрактора 1667 атомов серебра при той же температуре 300К.

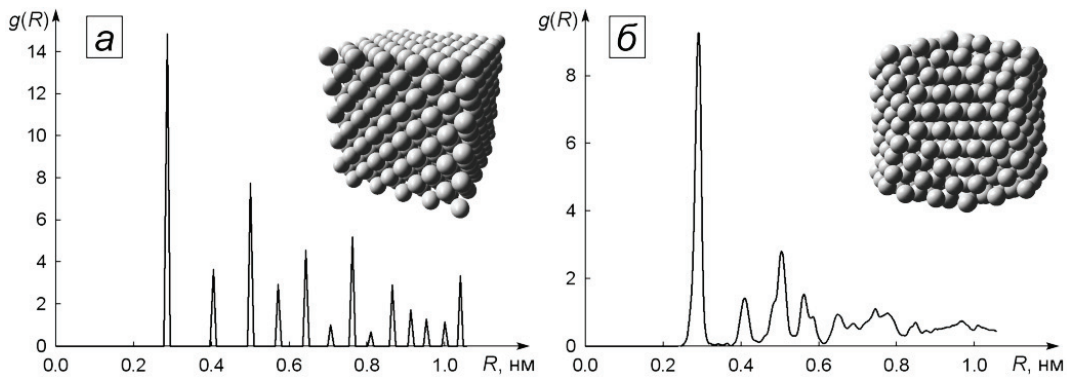


Рис. 1. Радиальные функции распределения и морфология компактной после самосборки биомиметической наночастицы Ag_{500} в начальном неравновесном состоянии (а) и в конечном стационарном состоянии аттрактора (б)

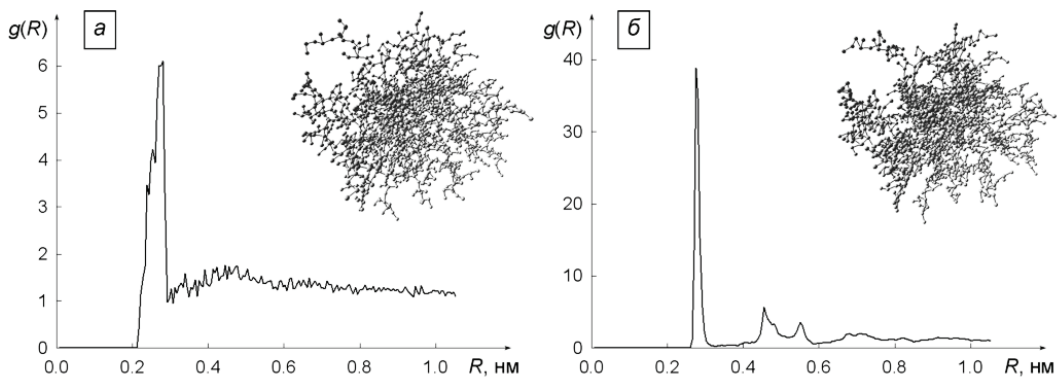


Рис. 2. Радиальные функции распределения и морфология фрактальной биомиметической наночастицы Ag_{1667} , после самосборки (а) и самоорганизации аттрактора в течение 70 пс при $T = 300$ К (б)

Из рисунка 3 следует, что температурный режим оказывает существенное влияние, во-первых, на степень связности квантовой диссипативной наноструктуры фрактального кластера атомов серебра. Хотя нанодендрит не приходит к полной фрагментации на уплотненные скопления, однако имеет место закономерное

сокращение числа связей между ними с ростом температуры, что отражается в более высоком ходе кривой энергии $E(t)$ на рисунке 3 для больших T . Во-вторых, размах энергетических флуктуаций также растет с ростом T , причем флуктуации не теряют силы и по мере приближения к стационарному состоянию аттрактора.

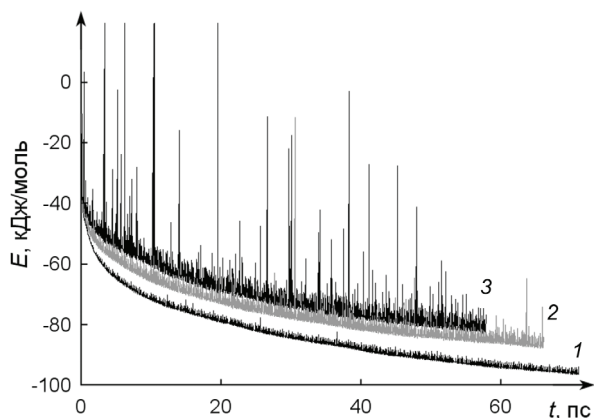


Рис. 3. Кинетика релаксации самоорганизации биомиметического фрактального кластера Ag_{1667} в координатах энергия — время в различных температурных режимах: 300 К (1); 600 К (2); 900 К (3)

Выполненный компьютерный эксперимент квантовой диссипативной кинетики экстремальных биомиметических наносистем серебра дал качественное описание результатов натурального эксперимента по структуре и морфологии нанодисперсий серебра на полимерном волокне в условиях УФ-облучения с энергией квантов до 7 эВ [20].

На основе проведенных исследований можно сделать следующий общий вывод. В зонах субфемтосекундных атомных превращений квантовая релаксация неравновесных биомиметических наносистем в условиях фемтосекундной диссипации энергии обладает рядом общих признаков, таких как спонтанная аттосекундная атомная самосборка наночастиц, фемтосекундная самоорганизация систем наночастиц в микрочастицы клеточного типа, пикосекундная мультикинетическая релаксация наночастиц к различным по морфологии и химическому составу неравновесным энергонасыщенным стационарным аттракторам. В результате этого формируется иерархическое трехуровневое строение экстремально неравновесного вещества: атомная частица — биомиметическая наночастица — клеточная микрочастица.

Заключение. Третья схема наносинтеза и нанопроектирования по типу «микрочастица ← наночастицы → атом» имеет ряд принципиальных проблем. Она лежит в основе перспективных сверхскорост-

ных и сверхселективных импульсных нанотехнологий под контролем биомиметических «наноботов». Для этого нужно применять импульсы, пространственная протяженность которых сравнима с размером активируемых биоподобных наночастиц — наноботов. Это — диапазон волновых пакетов ближнего, вакуумного и экстремального УФ с энергией квантов 10^1 – 10^2 эВ и мягкого рентгена (10^2 – 10^3 эВ). Длительность импульсов должна составлять порядка десятков аттосекунд (10^{-17} с). При этом ширина полосы неопределенностей энергии в импульсе достигает порядка 10^2 эВ. Она попадает на границу областей экстремального УФ и мягкого рентгена. Поэтому актуальными являются задачи построения теоретических подходов и методов компьютерной имитации субфемтохимических процессов квантовой релаксации малых наночастиц — поглотителей и источников сверхкоротких импульсных излучений в веществе.

Новые биомиметические нанотехнологии имеют два основных фундаментальных отличия от существующих технологий. Во-первых, одной из основ этих нанотехнологий будут субфемтосекундные методы импульсного лазерного процессинга. Во-вторых, общей основой нанотехнологий станет использование самосборки и самоорганизации нового типа функциональных адаптивных и интеллектуальных систем.

Препятствием на пути развития этих технологий индустрии наносистем нового поколения является отсутствие лазерных источников импульсного излучения вакуумного и экстремального ультрафиолета, а также мягкого рентгена. Они требуются для остро фокусируемого субфемтосекундного процессинга биомиметических наносистем. Не имея таких инструментов, невозможно экспериментально наблюдать и понять, что происходит в ходе экстремального процессинга. Единственным «наноскопом» пока является компьютерная имитация. Поэтому с целью решения задач прогнозирования эффектов экстремального процессинга нами разработаны теоретические основы и специальные компьютерные методы имитирования наноинжиниринга биомиметических наносистем и созданы для проведения имитационных экспериментов программные комплексы «КомпНаноТех» и «Компьютерный наноинжиниринг». Их применение дает возможность получить прогноз результатов наноинжиниринга биомиметических наносистем.

Библиографический список

1. Нанонаука и нанотехнологии: энциклопедия систем жизнеобеспечения / Моск. гос. техн. ун-т им. Н.Э. Баумана; под ред. О.О. Аваделькарима; гл. ред. Чунли Бай, С.П. Капица. — М., 2009.
2. Pisana S., Lazzeri M., Casiraghi C., Novoselov K.S., Geim A.K., Ferrari A.C., Mauri F.U. Breakdown of the adiabatic Born — Oppenheimer approximation in graphene // Nature Materials. — 2007. — Vol. 6.

3. Beznosyuk S.A. Modern quantum theory and computer simulation in nanotechnologies: quantum topology approaches to kinematic and dynamic structures of self-assembling processes // *Materials Science & Engineering C (Biomimetic and Supra-molecular Systems)*. — 2002. — Vol. 19/1–2.
4. Beznosyuk S.A., Kolesnikov A.V., Mezentsev D.A., Zhukovsky M.S., Zhukovsky T.M. Dissipative processes of information dynamics in nanosystems // *Materials Science & Engineering C (Biomimetic and Supra-molecular Systems)*. — 2002. — Vol. 19/1–2.
5. Безносюк С.А., Потекаев А.И., Жуковский М.С., Жуковская Т.М., Фомина Л.В. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества. — Томск, 2005.
6. Фомин А.С., Жуковский М.С., Безносюк С.А. Моделирование строения наноматериалов на основе квантово-размерных частиц мезоуровня // *Известия вузов. Физика*. — 2006. — Т. 49, №7.
7. Lerner E. J. Biomimetic nanotechnology // *The Industrial Physicist*. — 2010. — №4.
8. Жуковский М.С., Безносюк С.А., Потекаев А.И., Старостенков М.Д. Теоретические основы компьютерного наноинжиниринга биомиметических наносистем. — Томск, 2011.
9. Stratakis E. Biomimetic micro/nanostructured functional surfaces for microfluidic and tissue engineering applications, *Biomicrofluidics*. — 2011. — Vol. 10.
10. Horejs C. et al. Atomistic structure of monomolecular surface layer self-assemblies: toward functionalized nanostructures // *ACS Nano*. — 2011. — №3.
11. Horejs C. Monte Carlo study of the molecular mechanisms of surface-layer protein self-assembly // *J Chem Phys*. — 2011. — №12.
12. Venkatakrishnan K., Viparty D. and Tan B. Nanofibre fabrication by femtosecond laser ablation of silica glass // *Optics Express*. — 2011. — Vol. 19. — Issue 17.
13. Turunen S. et al. Pico- and femtosecond laser-induced crosslinking of protein microstructures: evaluation of processability and bioactivity // *Biofabrication*. — 2011. — Vol. 14.
14. Умэдзава Х., Мацумото Х., Татики М. Термополевая динамика и конденсированные состояния. — М., 1985.
15. Мулдахметов М.М., Минаев Б.Ф., Безносюк С.А. Теория электронного строения молекул (новые аспекты). — Алма-Ата, 1988.
16. Beznosjuk S.A., Minaev B.F., Dajanov R.D., Muldakhmetov Z.M. Approximating Quasiparticle Density Functional Calculations of Small Active Clusters: Strong Electron Correlation Effects // *Int. J. Quant. Chem.* — 1990. — Vol. 38, №6.
17. Beznosjuk S.A., Minaev B.F., Muldakhmetov Z.M. Informative Energetic Structure and Electronic Multistability of Condensed State // *J. Mol. Struct. (Theochem)* — 1991. — Vol. 227.
18. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Важенин С.В., Лерх Я.В. Компьютерная нанотехнология (КомпНаноТех): св-во о гос. регистрации программы для ЭВМ №2009613043 от 10.06.2009.
19. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Важенин С.В. Компьютерный наноинжиниринг: св-во о гос. регистрации программы для ЭВМ №2010612461 от 07.04.2010.
20. Жуковский М.С., Лысак И.А., Лысак Г.В., Важенин С.В., Малиновская Т.Д., Безносюк С.А. Формирование наночастиц серебра на полипропиленовых микроволоконистых носителях // *Известия вузов. Физика*. — 2011. — Т. 54, №7.