

VÍTEJTE V „NANOSVĚTĚ“

PETR KLUSON^a, MARTIN DROBEK^a, HANA BARTKOVÁ^a a IVO BUDIL^b

^a Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Český rozhlas Leonardo, Vinohradská 12, 120 00 Praha 2
petr.kluson@vscht.cz

Došlo 13.10.05, přepracováno 20.10.06, přijato 15.1.07.

Klíčová slova: nanotechnologie, nanočástice

Obsah

1. Několik slov úvodem
2. Vítejte v „nanosvětě“
3. Jak na malé částice?
4. Tam dole je hodně místa
5. Kdo to čte, je ... !
6. Meze „nanofantazie“
7. Vytvořte si nanokádinku
8. Na návštěvě u nanozdroje
9. Uhlíkové nanokuličky a nanotrubice
10. BioNanotech
11. Několik slov závěrem

1. Několik slov úvodem

Na počátku roku 2005 jsme pro populárně vědecký pořad Meteor vysílaný Českým rozhlasem 2 – Praha připravovali seriál zabývající se nanotechnologiemi. Jeho název zněl „Vítejte v nanosvětě“. Rozhlasoví posluchači měli možnost tento cyklus vyslechnout v průběhu května a června 2005, některé úryvky se objevily i ve vědeckých přílohách sobotních vydání Lidových novin. Přestože rozhlasový seriál byl zaměřen především na širší posluchačskou veřejnost, domníváme se, že i pro čtenáře Chemických listů by jeho forma mohla být zajímavá. Nanočástice, jejich vytváření a manipulace s nimi, tedy nanotechnologie, bezpochyby představují jeden z nejbouřlivěji se rozvíjejících oborů lidské činnosti. Jeho charakteristickými znaky jsou víceoborovost a překrývání, případně úplné vymizení hranic mezi participujícími vědeckými odvětvími. Biochemik si tu podává ruku s materiálovým inženýrem, fyzik s lékařem, farmaceut s teoretickým matematikem a chemik s astrofyzikem. Ze zřejmých důvodů nebyla

a není našim cílem vysoce odborná stať, ale jistý kvalifikovaný, avšak především populární přehled s důrazem na historii oboru. Protože jsou však Chemické listy uznávaným odborným časopisem vysoké vědecké úrovně, rozhodli jsme se tento text oproti rozhlasové předloze poněkud rozšířit a především doplnit rozsáhlou citační částí. Ta by měla zájemcům poskytnout dostatek počátečních informací pro vlastní bádání.

Zda se nanotechnologie dokáže v budoucnu uplatnit tak široce, jak se nyní očekává, nebo se dostaví vystřízlivění, ponechme stranou. V každém případě je však už teď jisté, že se v průběhu devadesátých let a na počátku nového tisíciletí objevil výrazný vědecký směr, jehož opomíjení by bylo vážnou chybou.

2. Vítejte v „nanosvětě“

Začneme otázkou: Je možné „nanosvět“ a s ním související nanotechnologie přesněji vymezit? Odpověď je zdánlivě jednoduchá. Jistěže ano! Vymezení vyplývá již z použitých slov „nanosvět“ a nanotechnologie. V obou případech obsahují předponu nano a ta vyjadřuje 10^{-9} . V případě délkových jednotek představuje 1 nm jednu miliardtinu metru. Tak malý úsek je ovšem jen těžko představitelný. Lidský vlas má průměr 0,1 až 0,2 mm, tedy 100 až 200 μm , hrubší částice prachu 20 μm , buňky červených krvinek jsou velké přibližně 5 μm , tloušťka jednotlivých vláken asbestu nepřesahuje 3 μm , jemné částice sazí nebývají větší než 2 μm , velikost většiny bakterií je asi 1 μm , virů okolo 100 nm, barevná vrstva oleje na kaluži je silná přibližně 50 nm, takzvané kvantové tečky jsou velké 2 až 20 nm, rozměr molekuly DNA se pohybuje v rozmezí 2,5 až 12 nm, průměr molekuly fullerenu C60 činí právě 1 nm, kdybychom molekulu methanu vložili do koule, její průměr by byl asi 0,22 nanometru a atomů vodíku by se do jednoho nanometru vešlo přibližně deset

Nanotechnologie jsou tedy postupy pracující s útvary, částicemi, molekulami, molekulárními shluky, atd., o velikostech řádově v nanometrech. To je ovšem nepřesné a do jisté míry zavádějící vymezení^{1–13}. Do konce 90. let minulého století se nanotechnologie nedařilo přesněji definovat, neboli, nebylo zcela jasné, co lze za nanotechnologii označit a co nikoliv. V roce 2000 byl v USA vyhlášen prioritní federální program koordinace amerického výzkumu v oblasti nanotechnologií (www.nano.gov). Ten byl nazván National Nanotechnology Initiative – NNI (cit.^{14–21}) a v jeho rámci byla i přesněji oblast nanotechnologií vymezena. Podle NNI lze termínem nanotechnologie označit postup splňující tři základní kritéria: První – nanotechnologie je výzkumná činnost nebo technologický vývoj (postup) provozovaný na atomární, molekulární nebo makromolekulární úrovni v rozsahu přibližně 1 až 100 nano-

metrů (zdůrazněme slovo přibližně, protože mezi nanotechnologie spadají za určitých okolností i činnosti manipulující s útvary o velikosti až několika mikrometrů). Druhým kritériem je, že musí být vytvářeny nebo používány při těchto činnostech struktury, zařízení nebo systémy, které mají nové vlastnosti a funkci vyplývající mimo jiné právě z jejich malé velikosti. Kritérium třetí – za nanotechnologický postup je možné označit pouze takovou metodu, která umožňuje řídit částice a manipulovat s nimi na atomární a molekulární úrovni. Tato kritéria musí být splněna současně^{1,8,11,22}. Pokud by např. platilo pouze kritérium první, bylo by to nejednoznačné, přestože vymezuje částice podle velikosti, kterými se nanotechnologie bezpochyby zabývají.

Chceme-li v této oblasti úspěšně pracovat, musíme přijmout nová pravidla a zákonitosti odlišné od těch, na které jsme zvyklí z běžné experimentální praxe ve fyzice, chemii nebo biochemii^{7,8,22–24}. S tímto vědomím, nebo spíše s touto představou, se pokoušíme navrhnout a vytvářet nové struktury, které se podle těchto pravidel chovají. Výrazem „nové struktury“ nejsou míněny např. odlišnosti chemického složení, to se lišit nemusí, zcela odlišné jsou však jejich vlastnosti, funkce a chování vyplývající z jejich velikosti, případně dokonalé uspořádanosti nebo vysoké orientovanosti. Cílem nanotechnologií musí tedy být vytváření funkčních systémů, které současnými postupy získat nelze^{1,9,11,22,25–29}.

Musíme přijmout jako skutečnost, že na „nanoúrovni“ se částice a vytvářené struktury chovají opravdu jinak^{22,25,30}. I tak jednoznačné hodnoty jako jsou např. bod tání, viskozita nebo oblast, ve které dochází k maximální absorpci fotonů (světelného toku) se pro nanočástice liší od známých hodnot. Mnohé běžné fyzikální zákony neplatí a naopak, mnoho těch, které se uplatňují, neznáme. Je to dáno mimo jiné tím, že hlavními faktory ovlivňujícími chování nanočástic jsou atomové síly, vlastnosti chemických vazeb a kvantové jevy. U velmi malých částic se začíná projevovat jejich vlnová povaha^{1,22,31–44}. Velikostí připravovaných nanostruktur můžeme řídit vzdálenosti kvantových hladin. To v praxi znamená, že můžeme ovlivňovat řadu významných makroskopicky pozorovatelných a užitečných (využitelných) vlastností.

Abychom mohli z nanočástic vytvářet funkční systémy a celky, musíme být schopni objektivními postupy jejich funkčnost popsat, nastavovat, řídit a regulovat^{1,9,25–27,45}. Musíme dokázat s nimi manipulovat. Zní to jednoduše, ale právě toto je tím hlediskem, které rozhoduje definitivně o tom, zdali můžeme v určitém případě hovořit o nanotechnologickém postupu či nikoliv. Částice platiny nebo rhodia o velikosti několika nanometrů náhodně rozptýlené na povrchu vhodného nosiče mají vlastnosti vynikajícího katalyzátoru. Kritérium první, obvykle i druhé je splněno, ovšem právě proto, že není naplněno hledisko třetí, nelze standardní heterogenní katalýzu označit za nanotechnologický postup. Ovšem i v heterogenní katalýze se uplatňují jednoznačně nanotechnologické postupy^{např. 46–63}.

3. Jak na malé částice?

V předešlé kapitole jsme se pokusili vymezit oblast lidské činnosti, kterou můžeme podle jistých kritérií označit za nanotechnologie. Jak tedy již víme, nanotechnologie se zabývají částicemi přibližně v rozsahu 1 až 100 nm. S takto malými útvary je nutné manipulovat, za jistých okolností řídit jejich tvar, velikost a uspořádání a cílenými zásahy ovlivňovat, nastavovat a regulovat jejich funkčnost. Vlastnosti struktur složených z jednotlivých nanočástic jsou odlišné od běžných struktur, které však z hlediska chemického složení mohou být zcela identické. Tyto nové vlastnosti vyplývají z jejich malé velikosti, případně vysoké uspořádanosti nebo prostorové orientovanosti^{7,13,22,24,27,28,64–73}.

Otázka uvozující tuto kapitolu zní: Jak na malé částice? Odpověď je opět zdánlivě jednoduchá – především s velkými penězi^{65–67}, protože bohužel neplatí „je to malé, je to levné“. Naštěstí však nanotechnologie patří k prioritním oblastem výzkumu a vývoje a vynaložené prostředky jsou enormní. V roce 2001, tedy pouhý rok po vyhlášení programu NNI, dosáhly subvence vlády USA do výzkumu nanotechnologií 497 mil amerických dolarů (\$). Pro rok 2004 schválil kongres USA už 961 mil \$ a na léta 2005 až 2008 přislíbili členové kongresu sumu 3,7 mld \$. Evropská unie není v žádném případě pozadu. V roce 2004 byla na tuto oblast vyčleněna částka 1,15 mld eur. A to nehovoříme o soukromém sektoru. Tyto investice byly oproti státním podporám na celém světě poněkud opožděny, ale právě rok 2004 byl ve znamení významného přílivu prostředků právě od soukromých firem. Odhaduje se, že státní prostředky na nanotechnologie vynaložené v roce 2004 dosáhly celosvětové úrovně 4,8 miliardy \$, soukromý sektor dodal dalších 2,5 mld \$.

Jak tuto nebývalou štedrost vysvětlit? Nanotechnologie zasahují a především budou zřejmě zasahovat prakticky do všech oblastí lidské činnosti^{6,20,65–73}. Nanomateriály se budou vyskytovat v hračkách, v kuchyni, na vesmírných stanicích, v lidském těle, v léčivech, v analytických přístrojích, významná část energie se bude získávat nanotechnologickými postupy. Nanomateriály nalezneme (nalézáme) v počítačích, v telefonech, v automobilech a bohužel i ve výzbroji armád. Tak, jak do našich životů vstoupily v 50. letech minulého století plasty, v prvních dvou desetiletích tohoto století to budou nanomateriály. Jenom s tím rozdílem, že jejich uplatnění bude zřejmě komplexnější^{20,24,73,74}.

Patentovou analýzou provedenou pro období 2003 až 2004 (U. S. Patent and Trademark Office – USPTO 75,76) bylo nalezeno celkem 8930 záznamů z oblasti nanotechnologií (nárůst ~ 50 % oproti roku 2001). Zajímavé je i rozložení patentů: USA – 5228, Japonsko – 926, Německo – 684, Kanada – 244, Francie – 183, Jižní Korea – 84, Holandsko – 81, atd. Z pohledu firem a organizací byly v roce 2004 na prvních místech: IBM – 198, Micron Technologies – 129, Advanced Micro Devices – 128, Intel – 90 a University of California – 89.

I v podmínkách České republiky je patrný intenzivní vědecký zájem o nanotechnologie a řada pracovišť dlouhodobě prezentuje výsledky na vysoké odborné úrovni^{např. 64,75–131}. V rámci základních forem podpory výzkumu v ČR (veřejné informační zdroje MŠMT, MPO, GA ČR, GA AV ČR) bylo v roce 2005 zahájeno několik významných nanotechnologických projektů: 1M4531477201 – Výzkumné centrum pro nanopovrchové inženýrství – Advanced Technology Group s.r.o. Praha, 1M6196959201 – Centrum výzkumu práškových nanomateriálů – Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého Olomouc, LC510 – Centrum nanotechnologií a materiálů pro nanoelektroniku – Fyzikální ústav AV ČR. V roce 2004 podpořilo MŠMT výzkumný záměr MSM2631691901 – Kovové materiály se strukturou v submikronové a nanometrové oblasti připravené metodami intenzivní plastické deformace – Comtes FHT Plzeň. V roce 2005 pak záměry MSM6198959218 – Komplexní sloučeniny a oxidy přechodových kovů s využitím v bioaplikacích a nanotechnologiích – UP Olomouc, MSM6198910016 – Syntéza, struktura a vlastnosti nanomateriálů založených na bázi interkalovaných fylosilikátů – VŠB-TU Ostrava, MSM6046137302 – Příprava a výzkum funkčních materiálů a materiálových technologií s využitím mikroskopických a nanoskopických metod – VŠCHT Praha, MSM0021630503 – Nové trendy v mikroelektronických systémech a nanotechnologiích – MIKROSYN VUT Brno, MSM0021630508 – Anorganické nanomateriály a nanostruktury: vytváření, analýza, vlastnosti – VUT Brno. Na tyto projekty a záměry jsou věnovány na české poměry relativně vysoké finanční prostředky. V rámci programů MPO bylo v letech 2003–2005 přijato celkem čtrnáct projektů z oboru nanotechnologií. Grantová agentura České republiky i Grantová agentura Akademie věd ČR podporují řadu menších projektů zaměřených na nanotechnologie (46 projektů v období 2003 až 2005). Není bez zajímavosti, že na počátku roku 2006 Akademie věd České republiky vyhlásila v souladu se zákonem č. 130/2002 Sb. veřejnou soutěž ve výzkumu a vývoji o projekty programu „Nanotechnologie pro společnost“ s termínem zahájení řešení 1.7. 2006 a posléze i druhé kolo s termínem zahájení řešení projektů 1.1. 2007 (<http://www.cas.cz/ostatni.php?m=4-08&ID=228>).

Jestliže manipulujeme cíleně s hmotou na atomové a molekulární úrovni, dochází k významným změnám optických, magnetických, elektrických a jiných vlastností této hmoty^{33–44}. Díky tomu se objevují nové vlastnosti, jejichž technické využití je nezměrné^{9,27,28,132–134}. Bude zřejmě možné připravit kompozity o tvrdosti, s jakou jsme se doposud nesetkali, objeví se paměťové obvody s kapacitou a rychlostí převyšující parametry současných médií o několik řádů^{32,68–70,134–137}. Pravděpodobně budeme používat solární panely s účinností významně vyšší, než jaké dosahují jaderné elektrárny při přeměně jaderného paliva. Tyto fotovoltaické články budou propojeny s vysokokapacitními zařízeními pro uchovávání a přenos energie^{138–146}. Nanotechnologicky připravené distributory léčiv a tzv. nanopasti na viry se uplatní ve farmakologii^{147–149}. Lékař-

ská diagnostika velmi pokročí díky zařízením na bázi kvantových teček a upravených magnetických nanočástic¹³¹. Významnými aplikacemi budou speciální lasery sestavené z kvantových teček^{1,31,44,150} nebo miniaturních (polo)vodičů, tzv. nanovodičů (nanowires). Oprava chromosomových poruch bude bezpochyby využívat nanotechnologické postupy, objevují se nanotechnologicky připravované tkáňové náhrady na bázi nanovláken^{1,134,151,152} (pozn.: nanovlákná jsou v současnosti připravována z mnoha různých materiálů např. z uhlíku, polymerů, anorganických sloučenin a jejich potenciální využití je nesmírně široké^{153–163}), velmi se rozvíjí oblast nanosenzorů pro detekci kontaminantů, výbušnin, pro ochranu osob i majetku^{20,60,150,164,165}, atd. Tento bytí velmi neúplný výčet vysvětluje enormní zájem, kterého se v současném světě nanotechnologiím dostává.

Zaměříme se nyní na to, jak se práce v této oblasti liší od toho, na co jsme v laboratořích zvyklí. Odlišnosti tu jsou samozřejmě zásadní, a to jak v rovině experimentální, tak teoretické^{1,7,9,12,13,30,27,134,166–168}. V té experimentální je zřejmé, že nelze uchopit jednotlivé atomy do pinzety nebo je nabrat pipetou a skládat z nich nějaká zařízení nebo struktury, které jsme si vymysleli. Při běžném experimentu musíme vzorek vzít do laboratoře, kde s ním dále pracujeme. V nanotechnologiích musíme vzít laboratoř a tu přenést do vzorku. Zní to jako „science fiction“, ale jak se pokusíme vysvětlit, je to dnes již běžná praxe. Ta druhá rovina, teoretická, je neméně vzrušující. Většina matematických modelů popisuje idealizované systémy, které se od reality dosti liší. Nanotechnologicky však dokážeme připravit modelový systém, který je na jedné straně ideální, tedy odpovídá oně idealizované modelové struktuře a na druhé straně skutečně objektivně existuje. Je možné tedy praktickými testy současně zkoumat jeho vlastnosti a zároveň tyto vlastnosti s vysokou přesností předpovědět.

4. Tam dole je hodně místa

Zatím jsme nehovořili o počátcích a o krátké historii cílených manipulací s malými částicemi. Tyto počátky jsou spjaty se jménem nositele Nobelovy ceny za fyziku z roku 1965, Richarda Feynmana^{169–172}. Ten na každoročním setkání Americké fyzikální společnosti v prosinci roku 1959 na půdě Kalifornského institutu pro technologii (CALTECH) proslavil přednášku, jejíž téma o několik desetiletí předběhlo svou dobu. Nastínil v ní vizi technik umožňujících cílené manipulace s velmi malými částicemi. Název jeho přednášky^{169,172} v originále zněl „There is Plenty of Room at the Bottom“, což můžeme volně přeložit snad jako „Tam dole je hodně místa“. Tato Feynmanova přednáška byla bezpochyby pozoruhodná. Psal se rok 1959 a Feynman hovoří o tom, co se začalo uskutečňovat o třicet, čtyřicet let později. Netřeba zdůrazňovat, že ho řada jeho současníků považovala za fantasu¹⁶⁹. Podívejme se na názvy některých kapitol a odstavců: „Úžasné biologické systémy“, „Výkonnější elektronové mikroskopy“, „Informace v malém měřítku“, „Sto malých ručiček“,

„Zmenšování odpařováním“; „Jak a čím mazat nanostroje“; „Přeskupování atomů“. Feynman předpověděl, že v budoucnu bude možné cíleně manipulovat s atomy a sestavovat systémy a zařízení neobyčejných vlastností a funkcí. Byl si totiž vědom, že na stejné úrovni a podle jistých algoritmů pracuje živá příroda. Feynman se jednoznačně vyjádřil, že člověk by se měl pokusit napodobit přírodu při vytváření velmi malých funkčních systémů^{169,172}. V přírodě jde o postup opravdu běžný. Každá buňka je příkladem nanotechnologie. Získává nezávisle energii v mitochondriích, ale také produkuje od základu molekuly s jasnou funkcí, např. neurotransmitery, enzymy nebo hormony a to podle algoritmu zakódovaného v DNA. „Jestliže to tedy zvládne příroda, proč ne my“, prohlásil Richard Feynman onoho prosincového dne na sklonku roku 1959. Jenom podcenil dobu, po kterou ještě bude trvat, než se alespoň některé jeho vize stanou skutečností. On sám to odhadoval na deset let. Skutečný rozvoj nanotechnologií však nastal až po jeho smrti v roce 1988 (pozn.: napodobování přírody při skládání funkčních celků se nazývá biomimetický přístup^{169–187}).

Dalším otcem zakladatelem, tedy vědcem, který významně přispěl^{171,188–192} k rozvoji tohoto vědního oboru byl fyzik Eric Drexler. V knize¹⁹¹ *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology* (1. vydání v roce 1986) podrobně popsal svou představu o nanostrojích a nanobotech (nanorobotech), které se dokáží samy replikovat a jsou použitelné pro prakticky jakoukoliv činnost^{171–192}. Od stavby makroskopických celků až po údržbu lidského těla tak říkájící zevnitř. Jeho náměty nejsou zcela scestné, např. různé nanomotory pro pohon velmi malých systémů už byly navrženy a sestrojeny^{189–212}. Využívají se např. tzv. molekulární a makromolekulární pružiny, případně uhlíkové nanotrubičky s vysokým torzním momentem nebo vícevrstevné nanostruktury, které jsou schopny na základě měnících se vnějších podmínek (např. elektrického nebo magnetického pole) vykonávat „klouzávý“ pohyb. Řadu polymerů je možné účinkem světla určité vlnové délky prodloužit a světlem o jiné vlnové délce je opět vrátit do původního stavu. Připojením zátěže v okamžiku, kdy se molekula zkracuje a odpojením v okamžiku, kdy se prodlužuje, mechanismus koná práci. Nanomotorky všech typů^{193,194} podávají samozřejmě extrémně nízké výkony, přesto v měřítcích „nanosvětla“ jde o skutečné pohonné jednotky.

Eric Drexler ve svých pracích uvažuje o stavbě nanostrojů na atomové úrovni^{171,212}. K tomu jsou však zapotřebí zvláštní manipulační techniky. V současné době jich je k dispozici několik a mnohé z nich souvisejí s objevem skenovacího mikroskopu^{213–228} využívajícího tzv. tunelový efekt (STM) z roku 1981. V roce 1986 za něj dvojice vědců Gerd Binnig a Heinrich Rohrer obdržela Nobelovu cenu. Touto technikou se budeme zabývat podrobněji ve zvláštní kapitole.

Mezi významné milníky nanotechnologií patří objev fullerenu^{229,230}. S důkazem existence této přírodní uspořádané formy čistého uhlíku přišli v roce 1985 Robert Curl, Harold Kroto a Richard Smalley. I jim bude věnován sa-

mostatný díl. Hovoříme-li o uhlíku, neměli bychom opominout uhlíkové nanotrubičky. Ty jsou s nanotechnologiemi spjaty velice úzce. Jejich dvě základní verze spatřily světlo světa v letech 1991 a 1993. Jejich objevitelem^{231,232} byl Japonec Sumio Iijima. Počátek 90. let byl rovněž ve znamení rozvoje využití procesů tzv. samoorganizace^{12,233–236} (self-assembly). Z těch se vzápětí stal další základní konstrukční nástroj nanotechnologií při vytváření organizovaných struktur. I jim se budeme věnovat. Od poloviny 90. let minulého století objev stíhal objev^{23,26,136,237–247}. Byly navrženy první funkční molekulární diody, bylo demonstrováno vedení elektrického proudu jedinou molekulou, byly vytvořeny různé typy nanovodičů a nanopolovodičů včetně struktur na biologické bázi, podařilo se sestavit první skutečné nanomechanismy, objevily se supravodiče z fullerenu, své praktické uplatnění našly miniaturní polovodičové systémy – tzv. kvantové tečky (vhodné např. pro speciální lasery^{150,248}), objevil se miniaturní světelný zdroj v podobě nanotrubičky, byly připraveny první polymerní nanotrubičky, stranou nezástal ani rozvoj v oblasti počítačové techniky^{31,68–70,238,247,248}.

5. Kdo to čte, je ... !

Název této kapitoly evokuje školní léta a onen klasický žert s papírkem kolujícím třídou s tímto nápisem. Představme si tuto situaci: sedíme u monitoru počítače připojeného k elektronovému mikroskopu. Ke vzorku uvnitř se „přibližujeme“ blíž a blíž, daří se pomalu rozpoznávat strukturu jeho povrchu. Dostáváme se do oblasti rozlišení stovek nanometrů. V tom se před námi objeví jakýsi útvar, který přitáhne naši pozornost. Mikroskop je dobře vyladěný, žádné vibrace. Sestoupíme ještě níže. Pohybujeme se v oblasti rozlišení desítek, posléze snad jednotek nanometrů. A pak to přijde: před námi na obrazovce vystoupí nápis. Jako námět sci-fi povídky, proč ne Ovšem od roku 1990 to utopie není^{249–254}. Právě v tomto roce se totiž podařilo vědci Johnu Fosterovi při experimentování se zařízením typu STM (pozn.: přesněji typu SPM – Scanning Probe Microscopy, jde o modifikaci STM) „napsat“ na povrch niklového plátku logo společnosti IBM a to 35 izolovanými atomy xenonu. Od té doby spatřila světlo světa řada podobných nápisů.

Věnujme se této technice^{213–228,249–254} podrobněji. Zmínili jsme se už, že zkratka STM znamená skenovací mikroskop využívající tzv. tunelový efekt a že STM (Scanning Tunneling Microscopy) byl objeven v roce 1981 Gerdem Binnigem a Heinrichem Rohrerem. Prostřednictvím STM lze nejen trojrozměrně spatřit atomovou strukturu látek a mapovat polohu jednotlivých atomů^{213–228}, ale i cíleně je umísťovat na určitá místa, tedy manipulovat s nimi^{249–255}. V zásadě se používají dva základní systémy^{213–228,256–266}. První se označuje zkratkou STM, ten druhý AFM^{247,267–282}. Každý mikroskop tohoto typu se skládá z mechanické a elektrické části. Vzhledem k tomu, že zařízení slouží k pozorování a k manipulacím

s částicemi na atomové úrovni, musí být zajištěna jeho mimořádná stabilita a izolovanost od vnějšího okolí. Musí být dosaženo dokonalého tlumení vnějších vibrací i absolutní teplotní stability. Nepatrná nestabilita vede k významnému zhoršení kvality měření^{213–228}. Povrch vzorku se zkoumá tenkým hrotem-sondou tvořenou pyramidálně uspořádanými atomy Si nebo W. Mezi sondou a povrchem vzorku se vloží nízké napětí. Hrot mikroskopu se při STM povrchu nedotýká, pouze ho v nejmenší možné vzdálenosti kopíruje^{213–228,256–266}. To umožňuje přechod elektronů přes tuto mezeru, což generuje tzv. tunelovací proud. Jeho velikost závisí přímo na šířce mezery^{213–228,255}. Jestliže se sonda k povrchu přiblíží, hodnota této veličiny vzroste a naopak. Při samotném měření se sonda pohybuje podél povrchu, přitom se neustále nastavuje výška hrotu nad povrchem tak, aby hodnota tunelovacího proudu byla konstantní. To je základem získání obrazu trojrozměrného povrchového uspořádání^{213–228,249–254,266} (pozn.: povrch musí být vodivý).

Zkratka AFM znamená Atomic Force Microscopy^{267–281}. Název vystihuje tu skutečnost, že se přímo sledují síly, kterými na sebe, v podstatě mechanicky, působí atomy hrotu a atomy částic studovaného povrchu. V tomto případě se totiž hrot pohybuje po povrchu, nikoliv nad ním. Proto nemusí být studovaný vzorek vodičem jako u STM. AFM mikroskopie umožňuje výborné rozlišení na atomární úrovni, poskytuje opět trojrozměrný obraz v reálném čase a je schopna přímo registrovat zvlnění určité fyzikální vlastnosti povrchu, např. plochy konstantní hustoty náboje^{256–266}. Připomíná to pohyb jehly nad dnes už starobylou gramofonovou deskou. Pokud hrot mikroskopu posouváme přímo po povrchu vzorku, je to jako kdybychom přehrávali klasickou gramofonovou desku přenoskou. Jestliže se hrot pohybuje v nepatrné vzdálenosti nad vzorkem a nedotýká se ho, tak to můžeme přirovnat k přehrávání zvukového CD, které čteme zaměřeným laserovým paprskem. Při technikách AFM a STM používáme místo přenosky nebo laserového paprsku sondu a místo gramofonové desky nebo CD studovaný povrch^{247,267–282}. Zařízení typu STM (SPM) a AFM se používají, jak již bylo uvedeno, i k cílené manipulaci s atomy^{249–254}. Dr. J. Foster si v laboratořích společnosti IBM při údržbě zařízení typu STM povšiml (rok 1990), že když za určitých podmínek aplikuje na hrot poněkud vyšší napětí, je schopen vytrhnout z povrchu atom. Je tedy v podstatě schopen částice pomocí hrotu uchopit^{249–266}. Pak je lze přenést na jiné místo a tam odložit, nebo přesněji, odkládat podle vlastního uvážení a vytvářet z nich nové struktury. Druhou možností je, opět hrotem, do nanočástic na povrchu narážet a takto jimi po povrchu cíleně posouvat.

Velmi významné je využití AFM v tzv. nanobiotechnologiích. Neméně významná je možnost vytvářet metodou STM logické obvody – tzv. nanočipy. Pracovní oblast mikroskopu, tedy část, ve které je umístěn vzorek, je zpravidla uspořádána tak, abychom mohli měřit ve velmi vysokém vakuu. To je společný rys řady mikroskopických technik. Důvodem je omezení rušivých vlivů pocházejí-

cích od jiných struktur, v případě STM od atomů, které nejsou součástí studovaného vzorku. Pokud do pracovního prostoru zavedeme velmi malé množství další čisté látky, můžeme v blízkosti hrotu vyvolat chemickou reakci. Její projevy lze pak nejenom pozorovat *in situ*, tedy v přímém přenosu, ale zároveň je možné tuto reakci využít k cílené úpravě vzorku na atomové úrovni^{247,256–266,283}. Pokud provedeme např. řízenou oxidaci povrchu určitého typu vzorku, bezprostředně pod hrotem vznikne nanostruktura, kterou lze použít pro výrobu nanočipů. Zjednodušeně jde o určitou obdobu techniky používané při výrobě integrovaných obvodů, ovšem i v tomto případě je nutné doplnit předponu nano, tedy nanolitografie. Postupů použitelných pro nanolitografii je řada. Vždy však slouží pro vytváření složitých „nanoarchitektonických staveb“ a k jejich vzájemné integraci^{12,233,234,247,255,283–286}. Zajímavostí byly hroty z uhlíkových nanotubic, obvykle připojené k primárnímu hrotu z křemíku. Nanotrubice mají jednotnou strukturu, která je velmi přesně definována, což je zásadní pro správnou analýzu získaného obrazu. Tyto hroty jsou levnější a do jisté míry i mechanicky odolnější. Mají však jiná omezení a nevýhody. Skutečným objevem jsou zařízení s několika stovkami hrotů. Toto uspořádání jednoznačně směřuje k tomu, aby množství vytvářených povrchových struktur bylo dostatečné k jejich praktickému využití.

6. Meze „nanofantazie“

V této krátké kapitole se budeme zabývat základními požadavky kladenými na reálný nanotechnologický postup. V obecné rovině totiž právě tyto požadavky z praktických důvodů omezují nekonečný rozlet „nanofantazie“. Musí to být především technicky schůdná metoda^{1,2,6,12,64,68,69,168,211,284–311}, i když samozřejmě manipulující s nanočásticemi a schopná vytvářet z nich uspořádané funkční celky. Dalším požadavkem je nutnost dosahovat tvorby obrovského množství těchto individuálně funkčních celků paralelně. Je to vcelku logické, uvědomíme-li si jejich nepatrnou velikost a tím i velmi omezený individuální výkon. Zatímco k osvětlení jedné reklamy u dálnice je třeba čtyř 500 W žárovek, k vytvoření a k osvětlení stejného obrazu složenými nanodiodami nebo světlocitlivými nanopigmenty bychom jich museli nashromáždit několik miliard^{289,290–302}. Praktické přínosy druhého řešení spočívají v tom, že nanodiody mohou vydávat světlo různé barvy – nápis i obraz mohou být tedy vytvořeny přímo jimi a dále vystačí s energií, kterou nashromáždí v průběhu dne z denního světla (případně ji doplňují za tmy ze světél projíždějících automobilů).

V obecné rovině platí, že k dosažení mimořádných vlastností celku musíme od samého počátku pracovat s molekulární přesností, tedy začít se stavbou od nanočástic. Anglicky se tento přístup označuje termínem „bottom up“ („odspodu nahoru“) a znamená, že stavba funkčního celku začíná u nejmenších částic^{1,2,22,247,283,285,287,312–321}.

Z těch se skládají součástky, které tvoří další složky komplikovanějších systémů. Je to jakési konvergentní skládání – konvergentní ve smyslu konečné funkce. Každé další větší uspořádání je obsluhováno a sestavováno opět větším mechanismem. Pokud by se velikost funkčního uspořádání částic při každé takové iteraci zdvojnásobila, od součástky o velikosti 1 nm se k součástce o velikosti 1 m dostaneme pouhými 30 kroky. Je to základní princip molekulárního neboli nanotechnologického strojírenství. Doba, kdy rám kola nebo raketa na badminton budou částečně utvářeny z kompozitních materiálů sestavených tímto postupem není zřejmě daleko. To jsou samozřejmě populární, ale nevýznamné aplikace. Představme si, jaká bude jejich úloha při výzkumu vesmíru nebo při vývoji implantátů a tkáňových náhrad. Bohužel nepochybujeme o tom, že i při vymýšlení nových zbraní.

Druhou možností^{1,12,234,283,322–324} je postupovat opačně, tedy „odshora dolů“ („top down“). Metodika je založena na „zjednodušování“ a to až do okamžiku, kdy získáme formu vyhovující velikostí i funkcí našim záměrům. Výhodou je, že začínáme se strukturami, se kterými se dobře manipuluje (první forma je vyrobena člověkem). Každý další krok vytváří produkt o něco menší. Po několika generacích vzniká struktura, která je už pro naše běžné nástroje příliš malá a je nositelkou unikátních nových funkcí. Do jisté míry^{např. 247} sem patří i „MicroElectroMechanical systems“ (MEMs) používané při stavbě funkčních malých systémů. V budoucnu se budou zřejmě uplatňovat především postupy typu „odspodu vzhůru“ („bottom up“), v současnosti však převládají přístupy „top down“. V následující kapitole si oba přístupy vyjasníme na jednoduchých příkladech.

7. Vytvořte si nanokádinku!

Řekli jsme si, že experimentovat s nanočásticemi v běžném slova smyslu v laboratoři není možné (laborať musíme do vzorku přenést). Nyní bychom se to pokusili na praktickém příkladu vysvětlit.

Pro jisté speciální účely potřebujeme vytvořit z nanočástic lamelární membránu^{310,325–337} (nebo lamelární polovodič) s přesně definovanou vzdáleností mezi jednotlivými lamelami. Tato vysoce uniformní orientovaná struktura může např. sloužit k selektivní separaci (filtraci) na molekulární úrovni, případně může být ještě nositelkou katalytických vlastností (bifunkční molekulární membrána). Primárním problémem však je, kam tuto membránu napnout? Co bude jejím nosičem? Kdyby nebyla tato struktura tak nepatrná, použili bychom dva jemné plíšky s vyvrtanými otvory. Velikost děr a jejich rozmístění by byly takové, aby otevřená plocha byla co největší. Mezi plíšky bychom pak upevnili filtrační membránu.

Při nanotechnologickém přístupu „top down“ budeme postupovat podobně, avšak s jinými nástroji a můžeme zůstat prozatím v běžné laboratoři^{12,302,303}. Základní strukturou (nástrojem) pro první krok dolů po pomyslném žebříku této koncepce jsou jednotné kuličky vhodné polymer-

ní látky (např. polystyrenu). Laboratorně dostupné jsou polymerní kulové částice do průměru ~ 0,4 μm. Vytvářený rám pro nanomembránu by mohl být z kovového oxidu, např. z oxidu titaničitého. Postupů vhodných pro jeho přípravu je celá řada^{304–311}. V tomto případě zvolme jako prekurzor kapalný alkoxid kovu (molekula s atomem Ti vázaným ke čtyřem alkoholovým zbytkům). Kovový alkoxid, přidá-li se k němu za určitých podmínek voda, vytvoří za odštěpení odpovídajícího alkoholu anorganický prekurzor oxidu titaničitého (anorganický polymer). Reakce se provádí řízeně v prostředí se vzorovými jednotnými útvary (kuličkami). Anorganický prekurzor kuličky polymerního vzoru obalí a vytvoří tak základ uspořádané struktury vhodné jako nosič nanomembrány. V dalších krocích jsou vzorové kuličky polymeru již nadbytečné. Na rozdíl od oxidu titaničitého nejsou tepelně stabilní, a proto se odstraňují termickým rozkladem. Výsledkem je jednotná mikromembrána. Velikost jejích otvorů byla přesně vymezena vzorovou polymerní strukturou. Může se použít přímo pro separaci větších částic nebo jako nosič nanomembrány. Do otvoru o průměru 1 mm se nám nepodaří nanomembránu napnout, ovšem do otvoru o velikosti 400 nm to už možné je.

Nyní změníme směr a vydáme se nahoru, nikoliv však zpět! Příprava nanomembrány bude totiž příkladem přístupu opačného – „bottom up“. Řekli jsme si, že s velmi malými částicemi není možné pracovat běžnými postupy, a že musíme přenést laborať do vzorku. Jinými slovy to znamená, že musíme nejprve vytvořit kádinku, zkumavku nebo reaktor na úrovni nanočástic a v takovémto „nanozařízení“ provést reakci, která vede k jejich tvorbě^{1,2,233,247,288,338–341}. K těmto cílům je možné použít molekuly, které mají za určitých okolností schopnost samouspořádání (anglicky „self-organisation“ nebo „self-assembly“). Takových molekul a systémů je velké množství a velmi se liší^{2,168,243,340–344}. Kromě toho i v přírodě existují již vysoce uspořádané hotové struktury, které je možné využít, počínaje DNA, přes proteinové obaly virů, rostlinné buňky až po schránky okem neviditelného planktonu (pozn.: značný praktický význam mají i velmi tenké monomolekulární vrstvy vytvořené samouspořádáními molekulami, SAMs – Self-Assembly Monolayers). Chemické reakce pak vedeme uvnitř těchto pravidelných struktur. Navíc, jestliže vzorové uspořádání (nanokádinka) má tvar např. koule, jsme schopni reakcemi vedenými uvnitř těchto nanokádinek získat obrovské množství naprosto shodných nanokoulí. V principu je však toto uspořádání funkčně shodné se standardním uspořádáním makroskopické laboratoře^{1,338,229,344}. V nanokádince může probíhat jakákoliv reakce. Rozdíl je v tom, že v běžné laboratoři máme k dispozici jednu kádinku a v ní pracujeme s obrovským množstvím molekul. V tomto případě použijeme obrovské množství nanokádinek a v každé z nich pracujeme s omezeným počtem reagujících molekul^{1,2,288,339,344}.

Zaměříme se nyní na tzv. micelární vzor^{1,2,288,341,345,346}. Povrchově aktivní látky mají schopnost vytvářet za přesně definovaných podmínek velké množství

přesně definovaných shluků. Tyto shluky se nazývají micely. Například neionogenní typy povrchově aktivních látek (nemají povahu iontové sloučeniny) vytvářejí s malým množstvím vody a převažujícím množstvím nepolární organické látky shluk – tzv. reverzní micelu. Tento shluk se skládá z mnoha individuálních molekul v závislosti na vnějších podmínkách. Micela má za jistých podmínek přibližně kulový tvar s jádrem uprostřed. Tento micelární střed může sloužit jako kádinka pro chemickou reakci.

Pro jednoduchost využijme reakci totožnou s příkladem použitým při „cestě dolů“ (koncepte „top-down“, transformace kovového alkoxidu). V diskutovaném micelárním uspořádání jsou molekuly vody dostupné jen v jeho jádře, kde jsou asociovány s terminálními hydroxylovými skupinami hydrofilních řetězců^{1,288,345,346}. Přidáme-li kapalný alkoxid, jeho hydrolyza a kondenzační reakce meziproduktů (za vzniku polymerního anorganického prekurzoru) proběhnou právě jenom v oblasti vymezené strukturou micelárního vzoru. Výsledek je jednoznačný – nanočástice polymerního prekurzoru oxidu titaničitého, jejichž velikost a tvar jsou přesně vymezeny velikostí a tvarem micelárního jádra. A protože těchto shluků je k dispozici obrovské množství a všechny jsou za přísně konstantních podmínek identické, získáváme obrovské množství identických nanočástic s předpověditelným uspořádáním.

Vraťme se však k lamelární^{1,327–310} nanomembráně. V rámci jednoho typu povrchově aktivní látky můžeme získat odlišně uspořádané nanočástice. Pokud významněji zvýšíme množství molekul vody a omezíme množství nepolární organické fáze, získáme micelární shluk jiného uspořádání^{310,337,346}. Molekuly vody se asociují s dlouhými hydrofilními řetězci molekul neionogenního surfaktantu a vytvoří se tzv. lamelární micely. Ty vymezují oblast pro hydrolyzu a kondenzační reakce kapalného alkoxidu zcela odlišně („nanokádinky“ mají jiný tvar, jsou však opět všechny stejné). Výsledkem jsou v tomto případě dokonale uspořádané lamely s tzv. šterbinovou geometrií.

Je třeba zdůraznit, že na rozdíl od polystyrenových kuliček sloužících jako vzorové útvary při prvním kroku směrem dolů, není termický rozklad již nepotřebných micelárních vzorů vhodný. Zničení tak velkého množství organické hmoty termickým rozkladem vede zpravidla ke zhroucení vytvářené velejemné nanostruktury. Proto se používají delikátnější nedestruktivní techniky. Nejrozšířenějším postupem je extrakce nadkritickým oxidem uhličitým. Oxid uhličitý v nadkritickém stavu je tekutinou s difuzním koeficientem plynu, avšak s hustotou kapaliny. Tento stupeň bývá doplňován extrakcí podkritickou vodou nebo alkoholem.

8. Na návštěvě u nanozdroje

Z názvu této kapitoly vyplývá, že se vypravíme ke zdroji elektrické energie. Popíšeme si jedno z mnoha

možných uspořádání využívající funkční nanočástice pro konverzi sluneční energie na energii elektrickou. Suma sluneční energie dostupná na povrchu Země činí neskutečných $3 \cdot 10^{24}$ J rok⁻¹. Tato hodnota představuje 10 000 násobek současné spotřeby energie všech lidí na planetě. Přitom jde o čistou energii, jejíž primární produkce nic nestojí. K uspokojení světové spotřeby by tedy stačilo pokrýt pouhou desetinu procenta zemského povrchu solárními panely s účinností ~ 10 %.

Solární články nové generace musí vykazovat vysokou účinnost i při nízké intenzitě světla a zároveň musí být schopny využívat energeticky méně bohatou část slunečního spektra (viditelná oblast). Důležitá je i návaznost dalších nanotechnologických celků pro efektivní uchovávání produkované energie. Zkoumaných nových typů fotovoltaických článků je řada^{101,347–352} a jejich konstrukce se zásadně liší. Některé používají nanotechnologicky připravené částice vodivých polymerů, jiné polymery kombinují s uhlíkovými nanotrubicemi, objevují se články konvertující sluneční energii na základě biochemických reakcí. O těch však hovořit nebudeme.

V předcházející kapitole jsme se zabývali podstatou procesu samouspořádání při konstrukci nanotechnologických funkčních struktur^{1,233,343}. Hovořili jsme o vytváření nanoskopického oxidu titaničitého s vysokým povrchem a značným stupněm vnitřního uspořádání v prostředí reverzních micel. Právě tento materiál by mohl být v budoucnu základem praktické technologie pro konverzi sluneční energie na energii elektrickou.

V ideálním případě je oxid titaničitý dielektrikem – tedy nevodičem, ovšem v důsledku výskytu tzv. bodových poruch v jeho krystalové mřížce se chová jako polovodič. Obecnou vlastností TiO₂ je schopnost fotoexcitace^{353–358}. Pokud na jeho povrch dopadne záření o dostatečné energii, vytrhne elektrony z jejich valenční oblasti a ty přeskóčí do oblasti vodivosti. Vytržené elektrony za sebou zanechávají kladně nabitě elektronové vakance (díry), které mají značně vysoký oxidační potenciál. Energie dopadajícího záření musí být poměrně vysoká. Odpovídá jí energie fotonů s vlnovou délkou přibližně 365 nm, tedy v UV oblasti. Při absorpci fotonů s nižší energií by vyražené elektrony neměly dostatek energie, aby dokázaly překonat tzv. zakázaný pás^{211,353–359}.

Schopnost fotoexcitace (vytvoření páru excitovaný elektron – kladně nabitá vakance) je obecnou vlastností oxidu titaničitého, výhodami nanostrukturované formy jsou především podstatně větší povrch a jednotné povrchové uspořádání^{353–356}. Praktickým důsledkem je vznik mnohonásobně většího počtu párů excitovaný elektron – elektronová vakance a navíc lze tuto schopnost do jisté míry řídit a nastavovat^{211,340,359,360}. Zdánlivě jde tedy o ideální systém pro sestavení solárního článku. Problémem je ovšem vysoká rychlost rekombinace elektronů (excitované elektrony se snaží vrátit zpět do valenční oblasti) a dále ta skutečnost, že článek je závislý na přítomnosti UV záření.

Zajímavým řešením^{361–366} může být nanosení mono-

molekulární vrstvy jiné fotoaktivní látky se schopností intenzivně absorbovat fotony i v oblasti viditelného spektra na povrch nanokrystalického TiO_2 . Tento primární absorber fotonů se pak stává injektorem elektronů do vodivostní oblasti polovodiče – oxidu titaničitého. Příмым důsledkem je citlivost upraveného solárního článku i na světlo bez významnějšího podílu UV záření. Další výhodou je, že elektronové vakance jsou generovány ve valenční oblasti fotosenzitivní organické látky, zatímco excitované elektrony se usazují ve vodivostní oblasti TiO_2 . Díry a elektrony se tedy nalézají ve zcela odlišných strukturách. Příмым důsledkem této skutečnosti je významně zpomalený rekombinační mechanismus. Monomolekulární vrstva fotosenzitivní látky je ve styku s vhodným elektrolytem a ten je v kontaktu s pracovní elektrodou. Zmíněná rekombinace je natolik pomalá, že elektroneutrální stav monovrstvy fotosenzitivní látky se ustaví díky pracovní elektrodě rychleji, nežli probíhá proces samotné rekombinace (vakance jsou zaslepeny, excitovaný elektron se nemá kam vrátit). Díky tomu je fotoexcitovaný stav poměrně stabilní a účinnost článku relativně vysoká^{363–366}. Takové články bude možné navíc umístit na oblečení, na dopravní značení, atd. Nanotechnologicky totiž lze připravit fotoaktivní TiO_2 bez použití zvýšené teploty^{367–371}. Tím nejsou jako nosiče pro fotočlánky diskvalifikovány termicky nestabilní, levné, lehké a tvarově upravitelné polymerní látky.

Získanou elektrickou energii můžeme použít přímo k elektrolytickému rozkladu vody pro výrobu vodíku. Vodík je nejčistší palivo produkující při spalování pouze vodu, avšak jeho bezpečné uložení bylo doposud považováno za problematické. V blízké budoucnosti bude tento problém řešen selektivními adsorpčními systémy^{138,139,146,372–375} z fullerenů, uhlíkových nanotubic nebo dalších nanostruktur, mezi kterými dominují orientované anorganické neuhlikaté nanotrubice^{46,377} na bázi nitridů boru a lithia, kovových sulfidů (WS_2 – MoS_2 , NbS_2 , TiS_2 , MgS)^{138,139,372,378}, kovových oxidů a dále komplexní hydridy^{379,380}.

Neměli bychom opominout výzkumný a technický hit posledních let se vztahem k alternativnímu získávání energie – palivové články^{381–387}. Palivový článek je stejně jako solární článek elektrochemický zdroj proudu. V něm se však energie získává elektrochemickou oxidací paliva. Palivový článek se od běžných akumulátorů a primárních článků liší tím, že dodává elektrickou energii tak dlouho, dokud je dodáváno palivo. Palivové články se zpravidla rozlišují podle druhu paliva. Nejlepší elektrochemickou aktivitu vykazuje právě vodík. Ten se používá jako palivo pro články s polymerními membránami. Je zřejmé, že tyto palivové články je možné použít jako jednotku navazující na produkci vodíku z elektrolyzy v přímé vazbě na solární článek.

Shrneme-li tyto stupně na jednoduchém příkladu, získáme jistou představu o možném energetickém hospodářství budoucnosti: Např. u čerpacích stanic se budou vyměňovat kontejnery s vodíkem uskladněným v nanotubicích. Tento vodík bude sloužit jako palivo pro membránové palivové články umístěné v automobilu. Jeho primárním zdrojem bude elektrolytický rozklad vody ener-

gií ze solárního článku. Auta bude pohánět elektromotor, odpadat bude voda a teplo. Dalším příkladem mohou být energeticky soběstačné budovy. Na jejich střeších by mohly být všechny tyto stupně technicky sjednoceny.

9. Uhlíkové nanokuličky a nanotrubice

Na naší cestě nanosvětlem jsme bezpochyby přeskočili řadu významných malých struktur. U fullerenů^{388,389} si to však nemůžeme dovolit! Jejich objev byl důvodem pro přepsání kapitol o uhlíku v učebnicích chemie. Po desetiletí se jako přírodní formy čistého uhlíku uváděly krystalický diamant, anisotropický grafit a amorfní uhlík. V roce 1985 k nim zásluhou Roberta Curla, Richarda Smalleyho a Harolda Krota^{390,391} přibyla forma čtvrtá – fullerén (Nobelova cena³⁹² – „Nobel Lecture“ za chemii v roce 1996). Popsat jedinečnou strukturu fullerenů není složité^{232,393}. Například fullerén C₆₀ se skládá z 60 vzájemně propojených atomů uhlíku a z 60 atomů vodíku. Každý atom uhlíku je spojen se třemi jinými atomy uhlíku. Celá struktura je uspořádána do formy shodné s klasickým fotbalovým míčem³⁹⁴. Rodina fullerenů má však mnohem více členů, což je dáno geometrickými pravidly³⁹⁵.

Začneme u vzdáleného příbuzného fullerenů – grafitu. Ten je tvořen pravidelnými spojenými šestiúhelníky. Aby se toto dvojrozměrné uspořádání přeměnilo na trojrozměrné uzavřené těleso, musí se mezi šestičlennými cykly objevit i kruhy pětičlenné. Podle Eulerovy věty musí být těchto pětiúhelníků právě 12, aby vytvořily uzavřené těleso, avšak počet šestiúhelníků může být libovolný. Právě z této skutečnosti vyplývá, proč fullerén C₆₀ má tolik sourozenců^{396,397,398}. Ovšem tento základní fullerén má mimořádné postavení³⁹⁹ – je nejhojněji zastoupený. Jeho celkový počet uhlíků umožňuje, že žádný z pětičlenných cyklů navzájem nesousedí. Z toho vyplývá jeho souměrnost a poměrně vysoká stabilita⁴⁰⁰.

Za zmínku stojí i původ jejich rodového jména – FULLERENY. Byly pojmenovány podle amerického architekta a myslitele Richarda Buckminstera Fullera, autora geodetické kupole^{401,402}. Jeho nejznámější stavby jsou samonosné polokoule složené z pravidelných geometrických tvarů.

Fullerény se v omezeném množství vyskytují v přírodě v sazích, v uhelných a jiných geologických vrstvách, atd. Pravidelně je jejich přítomnost spektrálně potvrzována a vyvracena v poměrně značném množství v mezihvězdném prostoru v blízkosti obřích červených hvězd^{403–407}. Z přírodních zdrojů se však významněji získávat nedají. První syntetické postupy využívaly laserové odpařování grafitu do proudu helia s následným ochlazením prudkou expanzí. Ve vzniklých klastrech⁴⁰⁸ se vyskytoval určitý podíl fullerenů C₆₀ a C₇₀. Dnes se využívá metoda řízeného spalování organických látek^{409–414} v obloukovém výboji (Mitsubishi), případně jejich příprava v silném výboji mezi uhlíkovými elektrodami v atmosféře helia^{415–418}. Samozřejmě je možné si některé

z nich běžně objednat u dodavatelů chemických specialit. Například za 250 mg fullerenu C₇₀ s čistotou 96 % bychom zaplatili asi 500 euro. Zlatý prášek o čistotě 99,9 % od stejného dodavatele je třikrát levnější.

Navzdory vysoké ceně se fullereny začínají využívat v praxi^{46,373,377,407,419–423}. Mají výhodné vlastnosti pro výrobu superpevných materiálů nízké hmotnosti, z větších fullerenů se dají vytvářet trubice pro bezpečné uchovávání a transport vodíku. Je možné z nich připravit umělé diamanty vysoké kvality. Používají se při výrobě ochranných skel filtrujících škodlivé záření nebo v optoelektronice^{81,424,425}. Na jejich povrch lze vázat různé atomy. Ve spojení s určitými prvky (např. Cs) se chovají jako vynikající supravodiče⁴⁰⁷ (do teplot asi 40 K). Fluorované fullereny jsou unikátními mazadly. Některé organické deriváty fullerenů vykazují magnetické vlastnosti (nekovové magnety). Zapomenout bychom neměli na semikrystalické fullerity – velmi tvrdé materiály vhodné např. na brusné hlavice. Fullereny našly uplatnění v lékařství jako speciální nosiče dopravující léky na předem určené místo v organismu. Do prostoru uvnitř molekuly větších fullerenů je totiž možné umístit molekulu jiné látky nebo prvky, které jsou biologicky aktivní, případně lze do dutiny ukládat radioaktivní atomy (fullerenové klece).

Na tomto místě bychom neměli opominout uhlíkové nanotrubic⁴²⁶. Jsou to struktury tvořené ze stočených grafitových rovin, nebo jsou to uzavřené a protáhlé fullereny. Všechny se vyznačují tzv. cylindrickou geometrií^{231,342,427}. Mohou být dokonce i vícevrstevné. Vznikají za přibližně podobných podmínek jako běžné fullereny^{428–430}. Poprvé byly popsány na začátku 90. let minulého století v Japonsku²³¹. Nanotrubic jsou velmi užitečné opět při konstrukci superpevných kompozitů, brusných materiálů, pro výrobu speciálních diamantů^{431–434}, atd. Nedávno se objevily speciální solární články sestavené z vodivých polymerů, nanotrubic a molekul ferrocenů. Další možností je vyplnit vnitřek trubičky kovem, případně polovodičem a vyrobit tak drátek nepatrných rozměrů^{435–437}. Byly popsány sendvičové nanočipy tvořené vrstvou dlouhých nanotrubic⁴³⁸ mezi destičkami křemíku. Nanotrubic jsou testovány jako bezpečná média pro uskladnění vodíku. Slibné jsou jejich vlastnosti využitelné pro molekulární transistory a molekulární paměti^{439–441}.

Významné struktury^{342,442–444} obdobné geometrie jsou bezuhlíkaté nanotrubic. Jsou nejčastěji vytvářeny ze sulfidů, selenidů, halogenidů, oxidů tranzitních kovů a z kovových nitridů, v poslední době i z vodivých polymerů^{141–145}. Tyto vysoce orientované struktury nacházejí uplatnění především v mikroelektronice (emitory elektronů pro ploché obrazovky, elektrochemické senzory atd.), při bezpečném uchovávání^{138,139,379,443–446} malých molekul (vodík, methan), v poslední době i v biochemii a lékařských oborech (membrány pro separaci biomolekul, diagnostika, selektivní přenašeče účinných látek, atp.).

10. BioNanotech

Biochemie, lékařství, lékařská diagnostika, farmakologie, farmakochemie, mikrobiologie a biotechnologie představují obory, ve kterých se nanotechnologie začínají v posledních letech uplatňovat velmi významně. Vzhledem k rozsahu tohoto textu a k rozsahu diskutované problematiky je však možné uvést jen omezený počet příkladů.

Snad nejpropracovanější bionanotechnologickou aplikací současnosti je použití různých nanostruktur k cílené přepravě (distribuci) léčiv, případně diagnostických látek nebo peptidických fragmentů v organismu^{147–149,447–454}. K tomu přistupují možnosti další povrchové (i jiné) modifikace nanostruktur tak, aby se např. vázala výhradně na buňky cílového orgánu, dokázala selektivně prostupovat buněčnou membránou, byla netečná k nepoškozeným buňkám, nebo uvolňovala léčivo podle přesně stanoveného časového harmonogramu^{455,456}. Vzhledem k mnoha možnostem povrchových modifikací nanoskopického útvaru nesoujícího léčivo, je možné navíc distribuční fázi léčiva jasně oddělit od spuštění jeho léčebného účinku. To znamená, že aktivaci léčebného účinku provedeme „na dálku“ (např. magneticky), čímž působení léčiva^{131,454,457} posuneme až do okamžiku, kdy dorazí k cílovému orgánu.

Struktur využívaných pro tyto účely je řada a patří mezi ně především větší fullereny, uhlíkové a jiné nanotrubic, organizované struktury vytvářené samouspořádáním a magnetické nanočástice. Výhodou^{458–464} procesů samouspořádání je možnost volby templátu (vzoru, formy) pro vytvoření nanostruktur přesně podle potřeby tkáně (velmi často se využívají fragmenty peptidů, nukleové kyseliny, buněčné útvary, apod.). Tím je možné např. vytvářet formy^{459,460}, které dokáží selektivně prostupovat tkáňovými membránami nebo bariérami, selektivně se váží na určité buňky, případně je možné díky přesně vymezené geometrii a přesně definovanému složení určité oblasti organismu chránit před vstupem těchto struktur. Kromě klasických léčiv^{447,448,453,454} mohou být do dutin těchto struktur uzavírány diagnostické látky nebo radioaktivní prvky využívané např. při radioterapii a takto pak směřovány k poškozeným buňkám (fullerenové klece). Velice se rozvíjí oblast nanotechnologické detekce bakteriálních markerů a proteinových markerů souvisejících s výskytem nádorového onemocnění. Opominout bychom neměli magnetické nanočástice upravované pro použití v diagnostické metodě MRI jako vysoce specifické kontrastní látky (cit.^{131,454,457}). Biodistribuční parametry těchto útvarů jsou opět nastavitelné jejich nanostrukturou. Základní nevýhodou většiny těchto nanostruktur je jejich nerozpustnost v polárních médiích, tedy i v tělních a tkáňových tekutinách. Toto zásadní omezení je nutné alespoň částečně odstranit, a proto se k jejich povrchu váží další látky, zpravidla polymerní povahy^{465–467}. Jde o určité typy polymerů označovaných jako dendrimery. Některé z nich jsou ve vodě rozpustné a tuto svou schopnost přenášejí i na nanostrukturu.

Jako příklad můžeme použít v poslední době populární výzkum zaměřený na fotodynamická léčiva^{468–471} doprovázená nanoaktivátory léčebného účinku. Fotodynamické látky jsou pro organismus zpravidla neškodné (je jich řada, nejznámější patří do skupiny ftalocyaninů), avšak po aktivaci světlem o charakteristické vlnové délce uvolní jistým způsobem energii. Ta dokáže zničit nemocnou tkáň, aniž by došlo k poškození zdravého okolí. Je to dáno jednak tím, že samotné léčivo je netoxické a v podstatě inertní, ale také právě tím, že jeho umístění v organismu je přesně určeno na poškozenou tkáň a podání léku je od spuštění léčebného procesu odděleno. Pokud není fotodynamické léčivo používáno povrchově, jsou do organismu následně vpraveny nanoútvary nesoucí „aktivační energii“. Teprve jejich spojením s léčivem již umístěným v nemocné tkáni nastupuje léčebná fáze. Další alternativou je aktivace magnetická^{131,454,457}. V tomto případě jsou nanoaktivátory léčebného účinku mající charakter magnetické nanočástice připojené přímo k molekule podávaného léku a jeho aktivace se provádí vnějším magnetickým polem. Často zmiňovaným léčebným postupem^{472–479} je imobilizace enzymů a hormonů uvnitř vhodných nanostruktur nebo na nich a jejich transfer do příslušných oblastí organismu. Řízeným uvolňováním účinné látky je možné především zmírnit pacientovo nepohodlí vyplývající jinak z nutnosti časté (pravidelné) aplikace přípravku. Typickým příkladem je dlouhodobé uvolňování inzulínu z vhodné nanostruktury v patřičných dávkách, navíc přesně reagující na určitou hladinu cukru v krvi. Základními výhodami použití všech takovýchto léčebných postupů jsou řízené uvolňování aktivní látky, vysoká tkáňová a léčebná selektivita a tím i šetrnost k organismu^{468–470}. Aplikovaný farmaceutický výzkum v této oblasti v posledních několika letech velice pokročil a širšímu zavedení takto upravených léčiv brání v mnoha případech spíše důvody ekonomické než odborné.

Doposud jsme se podrobněji nezmínili o významné nanostruktuře, tzv. kvantových tečkách. Kvantové tečky jsou shluky atomů o velikosti v rozmezí přibližně 2 až 15 nm. Protože jsou tyto shluky velmi malé, uplatňují se v nich kvantové jevy^{1,22,31–44,454}. Elektrony obsažených atomů se nemohou volně pohybovat a tento jejich pohyb je vázán pouze na kvantovou tečku. Kvantové tečky se proto chovají odlišně než velké struktury stejného složení a jejich fyzikální vlastnosti odpovídají spíše vlastnostem jednotlivých atomů. Kvantové tečky dokáží mimo jiné změnit barvu světla⁴⁸⁰. Toho se dá opět využít v lékařské diagnostice. Jsou vytvářeny vrstevnaté struktury s jádrem tvořeným kvantovou polovodičovou tečkou (ta obsahuje zpravidla omezený počet atomů Se a Cd). Toto jádro má schopnost při fotostimulaci uvolňovat světlo určité barvy. Jádro je obklopeno tenkou anorganickou vrstvou sloužící k jeho ochraně. Další vrstva je tvořena organickými molekulami navrženými tak, aby se celý nanoútvár dokázal selektivně přichytit na určitou makromolekulu (bílkovinu, DNA). Tyto útvary jsou natolik malé, že bílkovina nebo DNA i s připojenou kvantovou tečkou si zachovávají svou přirozenou funkci a účastní se běžných biochemických pochodů

v buňce^{481–483}. Po osvětlení tkání je na základě emitovaného světla z polovodičového jádra možné přesně detegovat pohyb a okamžitý stav biomolekul. Kvantové tečky se mohou použít i jako již diskutované aktivátory selektivních léčiv nasměrovaných na určitý orgán.

Další významnou oblastí, ve které se bionanotechnologie uplatňují, je vytváření tkáňových náhrad a implantátů^{1,134,151,152,447,448,453,464,484}. Používají se především vysoce orientované uhlíkové a jiné nanotrubice, kompozitní a hybridní materiály z nanotrubic a polymerů (např. polyurethan) a biokonjugáty^{449,450,463,485–487}, u kterých byla např. prokázána značná schopnost napomáhat přirozené opravě závažně poškozených kostí. Tato schopnost spolu s dobrou snášenlivostí organismem z nich činí ideální materiály pro tyto účely. Nanoskopická vlákna^{153–163,484} a z nich vytvářené netkané „tkaniny“ jsou významnou formou pro krytí rozsáhlých popálenin a jiných závažných poškození kožního krytu. Jejich přesně definovaná a nastavitelná struktura, porozita, afinita k vodě a dalším látkám jsou vlastnostmi umožňujícími dlouhodobě suplovat přirozené funkce kůže a stimulovat opět její přirozený proces hojení. Kloubní a jiné implantáty vytvářené např. z titanu nebo keramických materiálů jsou povrchově upravovány nanostrukturovanými částicemi hydroxyapatitu, který představuje pro tělo „přátelskou“ přechodovou formu mezi implantátem a vlastní tkání. Podobných příkladů, při kterých se používají náhrady nebo úpravy odpovídající přirozené biologické formě, je řada^{453,461–464}.

Některé nanostruktury se používají přímo jako selektivní léčiva. Jejich působení vychází z přesně známých geometrických vlastností^{453,464}. Tato oblast je ovšem teprve v začátku aplikovaného výzkumu, i když léčebné účinky např. fullerenu byly popsány už před více než deseti lety. Fullereny dokáží vstoupit do virového enzymu reverzní transkriptasy a blokovat životní cyklus viru HIV. Na rozdíl od současných léků sloužících k blokování tohoto enzymu chemickou cestou působí léčivo na bázi fullerenu v podstatě mechanicky (geometricky). Tím se snižuje vytvoření rezistence viru proti případné terapii.

Z jiné oblasti jsou bionanocipy^{13,454,483,488–491} ze syntetické molekuly DNA tvořené omezeným počtem komplementárních dusíkatýchází. Bylo prokázáno, že takovýto syntetický fragment se chová jako polovodič. Při zvýšení napětí vloženého na konce fragmentu nad určitou prahovou hodnotu prochází molekulou proud. Jeho využití je jednoznačné – při detekci mutací a informací obsažených v genech. Tyto čipy dokáží monitorovat^{13,488} mnoho důležitých oblastí genů a to nejen lidských. Poprvé byly použity při studiu mutací virů způsobujících AIDS. Stejně tak se pokusně začínají používat pro sledování mutačních mechanismů chřipkových virů.

Nesmírně populární^{187,454,464,492–497} jsou biochemické senzory, např. tzv. elektronické nosy. Fungují na základě řady různých principů a využívají různých forem nanočástic^{481,482,496}. Dále bychom neměli opominout využití AFM mikroskopie v biochemii a lékařském výzkumu^{498–504}. Touto technikou je možné např. odhadnout velikost sil,

jakými jsou vázány molekulární ligandy k buněčným receptorům. Případně je možné získat přímo trojrozměrné zobrazení vazebných molekulárních poměrů na buněčné úrovni. Zajímavá je i aplikace, při které se AFM používá pro určení počtu antigenů vázaných na nanoskopické magnetické jádro.

I z tohoto neúplného přehledu je patrné, že úloha nanotechnologií při „údržbě“ lidského těla bude mimořádná. Současný vývoj je natolik strmý a množství přinášených poznatků tak obrovské, že odklon od tohoto trendu již nelze očekávat.

11. Několik slov závěrem

Vážení čtenáři, pokud jste v četbě dospěli až do tohoto bodu a ještě jste při tom občas nahlíželi do přehledu literatury, děkujeme Vám za trpělivost a omlouváme se za jistou povrchnost našeho textu. Rozsah nanotechnologické problematiky je enormní a informací z této oblasti přibývá exponenciálně. Už tak se nám při sepisování tohoto příspěvku vtírala neodbytná myšlenka: Platí stále ona památka Feynmanova věta z roku 1959?

„Tam dole je hodně místa.“

Tento text vznikl v rámci projektů: NanoPhotoCat podporovaný Grantovou agenturou ČR – grant 104/04/0963, SolarCat podporovaný Ministerstvem průmyslu a obchodu ČR – grant CR/FT-TA/023, NanoPin podporovaný Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR – grant 1M4531433201, HNPM podporovaný Grantovou agenturou Akademie věd ČR – grant KAN400720701. Hana Bartková a Martin Drobek dále děkují Grantové agentuře ČR za částečnou finanční podporu jejich doktorského studia – doktorský projekt 203/03/H140.

LITERATURA

Kompletní seznam citací je uveden na webové adrese http://chemicke-listy.vscht.cz/docs/full/2007_4_262-272.pdf.

P. Klusoň^a, M. Drobek^a, H. Bártková^a, and I. Budil^b (^a *Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague;* ^b *Czech Radio, Prague*):
Welcome in the Nanoworld

Purpose of Review

The review brings an overall survey of fundamental and applied nanotechnology research with special focus on the history of the field.

Findings

The fathers-founders of nanotechnologies are introduced, among those particularly Richard Feynman, Eric Drexler, Robert Curl, Harold Kroto, Richard Smalley, John Foster, Sumio Iijima, Gerd Binnig and Heinrich Rohrer. Basic strategies of nanotechnology are presented including the top-down and bottom-up methodological approaches, utilisation of self-assembling processes, techniques based on AFM and SPM microscopy and others. Structures such as carbon and non-carbon nanotubes, fullerenes, quantum nanodots, organised uniform nanostructures and their potential practical applications are discussed.

Conclusions

Nanotechnologies can be utilized in materials science, catalysis, electrochemistry, biochemistry, medicine, organic, analytical and physical chemistry, and energy conversion. The topic is treated in a complex manner to clearly demonstrate the expected general impact and importance of nanotechnologies in the near future. The review contains more than 500 references.