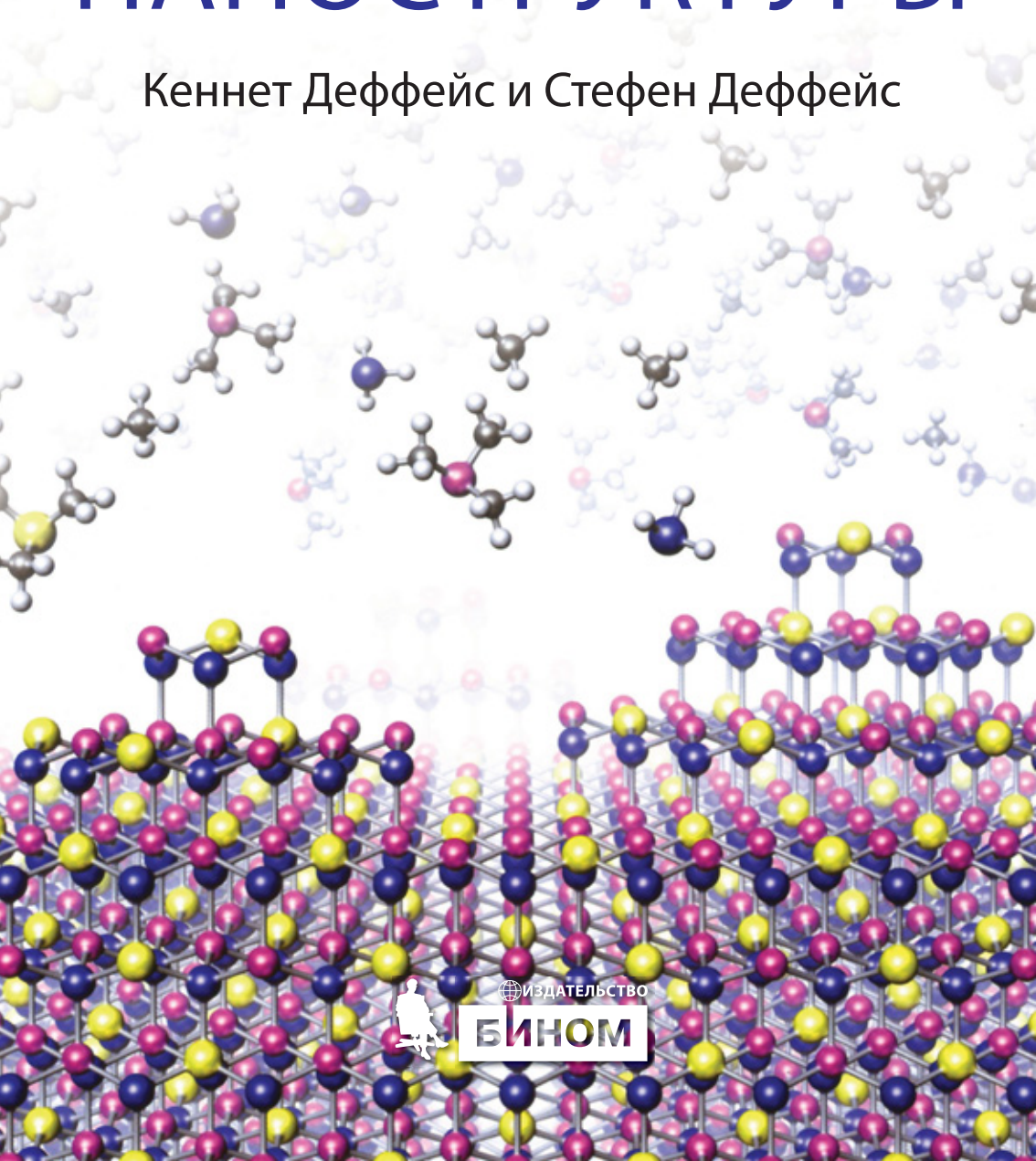


УДИВИТЕЛЬНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Кеннет Деффейс и Стефен Деффейс



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

УДИВИТЕЛЬНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ



NANOSCALE

Visualizing an Invisible World

Words by
Kenneth S. Deffeyes

Illustration by
Stephen E. Deffeyes

The MIT Press
Cambridge, Massachusetts
London, England

УДИВИТЕЛЬНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Кеннет Деффейс и Стефен Деффейс

Под редакцией проф. Л. Н. Патрикеева



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2011

УДК 544+548+549
ББК 22.37+26.21+26.30+26.31
Д39

Права на русскоязычное издание приобретены
через Агентство Александра Корженевского (Москва)

Деффейс К.

Д39 Удивительные наноструктуры / К. Деффейс, С. Деффейс ;
под ред. Л. Н. Патрикеева. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний,
2011. — 206 с. : ил.

ISBN 978-5-9963-0432-5

В данном красочном издании собраны точные и удивительно красивые изображения структур разнообразных объектов наномира. Некоторые из них представляются очень простыми, другие же, напротив, весьма сложны. Однако во всех случаях мы видим странные и интересные объекты, иллюстрирующие строение веществ на атомарном уровне. Предлагаемые структуры позволяют читателю оценить неожиданные возможности «наноархитектуры» и уловить взаимосвязь между особенностями строения и известными физико-химическими свойствами веществ. Более того, читатель сам может легко убедиться, насколько условны представления о простоте или сложности, особенно когда речь идет о биологических соединениях или о кристаллических решетках с несколько необычными свойствами симметрии. Все иллюстрации снабжены короткими рассказами, написанными на высоком научном уровне.

Для широкого круга читателей. Книга может использоваться также и школьными педагогами в качестве учебного пособия, например, по химии и физике, так как ее чтение не требует специальных знаний, кроме самых общих представлений о кристаллической решетке, атомах и химических связях.

УДК 544+548+549
ББК 22.37+26.21+26.30+26.31

По вопросам приобретения обращаться:
«БИНОМ. Лаборатория знаний»
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: binom@Lbz.ru, <http://www.Lbz.ru>

ISBN 978-5-9963-0432-5

© 2008 by Massachusetts Institute of Technology. Russian translation published by arrangement with The MIT Press Cambridge, Massachusetts, London, England
© Перевод, оформление. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011

Содержание

<i>Предисловие редактора и переводчика</i>	9
<i>Введение</i>	12
1. <i>Воздух</i>	17
2. <i>Лед и пары воды</i>	20
3. <i>Золото</i>	25
4. <i>Виды химических связей</i>	28
5. <i>Хлорид натрия</i>	31
6. <i>Алмаз</i>	34
7. <i>Алмаз с гексагональной структурой</i>	39
8. <i>Нанотрубки и фуллерены</i>	42
9. <i>Асбест</i>	45
10. <i>Пироксен</i>	51
11. <i>Аминокислоты</i>	54
12. <i>Фосфат</i>	57
13. <i>Альфа-спирали и бета-слои</i>	60
14. <i>Лизоцим</i>	65
15. <i>Лекарства</i>	68
16. <i>Гемоглобин</i>	71
17. <i>Хлорофилл</i>	76
18. <i>Уреазы</i>	83

19. Липидная мембрана	88
20. Вирус палочковидной формы	91
21. Вирус икосаэдрической формы	96
22. Открытие элементарной кристаллической ячейки	99
23. Двойниковые кристаллы	105
24. Двойникование кальцита	110
25. Плоскость двойникования кальцита	113
26. Плоскость двойникования доломита	116
27. Кварц.....	123
28. Плотная упаковка кристаллов металлов.....	128
29. Винтовая дислокация	131
30. Эрионит	134
31. Фюзит	137
32. Смазочные материалы	142
33. Монтмориллонит	145
34. Морфология перовскита	148
35. Сверхпроводящий перовскит	151
36. Кремниевый диод	154
37. Топливный элемент	157
38. Лазерные кристаллы.....	160
39. Сверхконденсатор.....	166
40. Эпитаксиальный рост кристаллов	169
41. Мемристор.....	173
42. Ферромагнетизм	177
43. Редкоземельные магниты	180

44. Флэш-память	183
45. Металлическое стекло	186
46. Спинодальное разложение	189
47. Диамантан	193
48. Плитки Пенроуза	196
49. Дифракция от узоров Пенроуза	199
50. Квазикристалл	204

Предисловие редактора и переводчика

В последние годы появилось множество изданий, посвященных нанотехнологиям, но книга, которую вы держите в руках, выделяется на их фоне своей наглядной простотой и при этом необычностью. В ней собраны изображения «невидимых» даже под микроскопом разнообразных структур, характерные размеры которых лежат в нанометровом диапазоне. Некоторые из них представляются очень простыми (другие, напротив, весьма сложными), однако во всех случаях мы видим странные и интересные объекты, иллюстрирующие строение веществ на атомарном уровне. В этом отношении книга весьма поучительна и может использоваться даже школьными педагогами просто в качестве учебного пособия, например по химии и физике. Ее чтение, кстати, не требует специальных знаний, кроме самых общих представлений

о кристаллической решетке, атомах, химических связях и т. п. Предлагаемые структуры позволяют читателю оценить неожиданные возможности «наноархитектуры» и уловить взаимосвязь между особенностями строения с известными физико-химическими свойствами веществ (твердость, цвет, токсичность и т. п.). Более того, читатель сам может легко убедиться, насколько условны представления о простоте или сложности, особенно когда речь идет о биологических соединениях или о кристаллических решетках с несколько необычными свойствами симметрии.

Все иллюстрации снабжены короткими рассказами, написанными на высоком научном уровне. Их автором является профессор геологии, известный американский специалист в области нефтеразведки Кеннет С. Деффейс, который до

недавнего времени очень успешно занимался полевой геологией и преподавательской деятельностью в Принстонском университете, а также участвовал во множестве научно-исследовательских проектов. В последние годы он написал несколько книг по экономическим вопросам, связанным с добычей, распределением и геополитикой нефти, завоевавших популярность у читателей. Поэтому читатель найдет в этой книге много кратких, но содержательных интересных историй, связанных с открытием новых веществ, разработкой и практическим внедрением новых материалов, физико-химических процессов и технологий. Из книги можно получить много полезных сведений о механизмах взаимодействия науки, большого бизнеса и правительства в США. Именно эти вопросы сейчас интенсивно обсуждаются в нашей стране в связи с попытками реорганизовать Российскую академию наук и создать эффективный механизм инновационного развития.

Строгий, научно обоснованный характер описаний наноструктур и явная влюбленность в них автора позволили редактору дать далекое от дословного перевода название этому произведению — «Удивительные наноструктуры».

Важной особенностью книги выступает также подчеркнутое отношение к экологическим проблемам.

Внедрение нанотехнологий (и, соответственно, продуктов их производства), естественно, связано с рисками и неизбежными последствиями как для здоровья человека, так и для окружающей среды, которое, как известно, очень трудно прогнозировать и оценивать. На простых примерах (например, при описании материалов в разделах 9 и 10) читатель может оценить условность и обоснованность (или, наоборот, преувеличенную осторожность) попыток точного определения опасности использования новых материалов и рисков, связанных с их применением. В книге приводятся очень интересные (и сбалансированные по трактовке) факты, связанные с экологической опасностью конкретных материалов. Для нанотехнологий эта проблема имеет специфические особенности, и издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний» готовит сейчас к выпуску ряд книг по этой тематике.

Еще одним достоинством книги выступает практическая «современность» рассматриваемых в ней понятий и структур. Дело в том, что стремительное развитие нанотехнологий часто приводит к неожиданно быстрой реализации идей и проектов. В связи с этим, например, стоит обратить внимание читателей на раздел книги, посвященный мемристорам. Теоретически

предсказывалось, что такие устройства должны обладать существенными преимуществами по сравнению с известными всем транзисторами. В частности, они должны потреблять очень мало энергии (то есть практически не будут нагреваться вообще), быть гораздо проще в изготовлении, обладать «энергонезависимой памятью» и (что представляется наиболее важным) иметь очень маленькие размеры. Последние годы в мире развернулась серьезная «гонка» в исследованиях таких устройств, и в апреле этого года, во время подготовки перевода данной книги, сразу несколько американ-

ских фирм объявили о создании мемристоров с требуемыми параметрами. Время их переключения составляет одну наносекунду, а характерный размер — около 10 атомов. Тем самым физический предел миниатюризации электронных устройств (вспомним хорошо известный закон Мура!) в очередной раз отодвигается.

Предлагаемая вниманию читателей книга представляет собой нестандартную подборку наноструктур и их описаний. Редактор и переводчик надеются, что она будет полезной и интересной для широкого круга читателей.

*Л. Н. Патрикеев,
А. В. Хачоян*

Введение

В период с 1905 по 1910 г. Альберт Эйнштейн опубликовал целую серию статей, посвященных разным экспериментальным и теоретическим методикам определения числа Авогадро (количество структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов или любых других частиц) в одном моле любого вещества). Это число — не только одно из важнейших понятий атомистической теории, оно характеризует размеры атомов и тем самым косвенно подтверждает факт их реального существования. Фраза о «реальности атомов» может показаться читателю странной, однако вопрос о том, являются атомы и молекулы действительно существующими частицами (а если да, то каковы их реальные размеры?) или просто очень удобной моделью строения вещества, был весьма актуален в начале прошлого столетия. Эйнштейн посвятил этой проблеме много внимания и времени* и предложил использовать для определения числа Авогадро непосредственно из-

меряемые в экспериментах величины следующих параметров:

- осмотическое давление в растворах сахара;
- случайные перемещения частиц микрометрового размера в различных жидкостях (броуновское движение);
- опалесценция (физики называют этим термином резкое изменение коэффициента рассеяния чистых веществ вблизи точек фазовых переходов);
- рассеяние света в атмосфере, в результате чего мы видим небо голубым или синим.

Значения числа Авогадро, полученные при изучении этих явлений, совпадали с точностью лишь до нескольких процентов, но этот факт не имел никакого принципиального значения, так как целью длительных и сложных экспериментов было не определение числа с высокой точностью, а установление и подтверждение самого факта его суще-

* Докторская диссертация Эйнштейна называлась «Новое определение размеров молекул». — *Прим. перев.*

ствования. Удивительно, но это число должно было неявно (но весьма убедительно) свидетельствовать о разумности возникавшей в те годы атомной теории. Наличие некоторого числа доказывало реальность атомов!

Во время проведения экзамена по физике от преподавателя можно ожидать каверзный вопрос «Чему равно число Авогадро, исходя только из того, что небо имеет голубой цвет?» Неопытный студент теряет, так как в условиях задачи вообще отсутствуют какие-либо конкретные значения физических параметров. Однако для решения задачи в ее разных вариантах требуется знать всего одну фундаментальную величину, приближенное значение которой имеет смысл просто запомнить (при нормальных условиях 1 моль любого газа занимает объем, равный 22,4 литра). Исходя из этого любой студент может провести рассуждения по следующей схеме. Количество молекул в микрообъемах (например, в микроскопических кубиках) газа, естественно, пропорционально их объему, то есть длине кубика, возведенной в третью степень, следовательно, число молекул в кубике с ребром 700 нм (длина волны красного света) примерно в пять раз больше, чем в кубике с ребром 400 нм (длина волны голубого света). С другой стороны, статистическая неопределенность

(флуктуация числа молекул) внутри любого такого кубика обратно пропорциональна квадратному корню из числа частиц, так как в более мелких кубиках содержится гораздо меньше атомов. С точки зрения физики, это приводит к очень простому выводу, что свет рассеивается в атмосфере значительно интенсивнее именно на многочисленных мелких «кубиках» (длина сторон которых равна 400 нм и примерно соответствует длине волны голубого света), а не на красных «кубиках» с ребрами длиной 700 нм. Поэтому после рассеяния на флуктуационных «кубиках» таких размеров частоты солнечного излучения меняются и придают небесному своду привычную светло-голубую окраску. Метод позволяет грубо оценить число Авогадро, но если талантливый студент дополнительно «догадается», что неопределенность для «голубого» кубика составляет около 1 % от полученного значения, то он сможет теоретически вычислить число Авогадро с точностью на два порядка выше той, которая достигается посредством самых точных экспериментов! Кстати, точное решение проблемы голубой окраски неба приведено в статье самого А. Эйнштейна, опубликованной в 1910 г. (журнал *Annalen der Physik*, vol. 33, p. 1275).

Давайте задумаемся и о том, а можно ли вообще как-то разглядеть

атомарные структуры? Дело в том, что диаметр большинства атомов составляет около 0,2 нм (1 нанометр равен одной миллиардной части метра), а разрешающая способность самых современных сканирующих электронных микроскопов не превышает 0,4—1 нм. Впрочем, дальнейшее увеличение мощности микроскопов любого типа также не позволит нам «рассматривать» реальные атомы, так как на этих расстояниях начинают действовать законы квантовой механики, в соответствии с которыми электроны (составляющие внешнюю оболочку этих атомов) превращаются в некоторые «распределения вероятности» сложного типа.

Конечно же приведенные в нашей книге иллюстрации — это попытка визуализации атомарных структур, то есть изображение строения загадочного и странного мира наноразмерных объектов в виде каких-то привычных картин и образов. Мы надеемся, что эти красочные запоминающиеся рисунки помогут читателю хотя бы частично представить себе «танцы» пока еще не полностью понятых сил, создающих какие-то вещества и предметы в кажущемся нам столь твердом и прочном окружающем мире.

В некотором смысле предлагаемое издание представляет собой подражание известной книги «The

Architecture of Molecules», опубликованной Лайнусом Полингом и Роджером Хэйвордом в 1964 г. Разумеется, мы не хотим даже сравнивать себя с ними, понимая, что Полинг был одним из самых великих ученых прошлого века, а Хэйворд, архитектор по специальности, обладал поразительным талантом к иллюстрации научных текстов. Предлагаемая книга не претендует на какую-то полноту описания всех существующих или уже известных наноструктур. Мы всего лишь отобрали 50 нанообъектов, часть из которых наглядно соотносятся с какими-то свойствами известных веществ (прочностью, цветом, токсичностью и т. п.), а другие просто показались нам интересными в силу красоты или необычности своей структуры. На всех рисунках атомы кислорода последовательно обозначены красным, азота — синим, углерода — черным, а водорода — белым цветом. Цветовая окраска атомов других элементов на иллюстрациях обычно указывается в сопровождающем тексте раздела.

Отдельно хочется сказать хотя бы несколько фраз о замечательной науке — кристаллографии. Строго говоря, она относится к исследованиям атомно-молекулярного строения твердых тел и, в силу этого, играла и играет очень важную роль в развитии многих важных смежных наук,

включая физику, химию, геологию, биологию, металлургию и т. д. К сожалению, лишь небольшое число американских университетов имеют специализированные факультеты кристаллографии, хотя стоит отметить, что мы насчитали не менее дюжины нобелевских лауреатов, которые, работая на факультетах иной специализации, прославились исследованиями именно в области кристаллографии.

Вплоть до начала прошлого века изучение кристаллических структур было затруднено из-за отсутствия достаточно точных инструментов и приборов. В 1914 г. Макс фон Лауэ обнаружил, что рентгеновские лучи (подобно волнам света) способны к

дифракции на пространственной решетке кристаллов, а получаемые при этом дифрактограммы отражают особенности симметрии и внутреннего строения изучаемых образцов. После 1945 г. рентгеновскими дифрактометрами разных типов оснастили большое количество физико-химических лабораторий, в результате чего были быстро и подробно изучены атомарные структуры множества веществ.

В этой книге упоминаются некоторые интересные истории, связанные с развитием кристаллографии, а ниже мы составили перечень основных исторических дат и событий в этой красивейшей области исследований.

- 1669 Николай Стеной установил правило постоянства значений углов между гранями кристалла.
- 1800 Рене Жюст Гаюи показал, что строение и грани кристаллов отражают закономерности кристаллических «кирпичиков», из которых они создаются.
- 1854 Дана Джеймс Дуайт предложил первую химическую классификацию минералов.
- 1891 Е.С. Федоров и А. Шенфлис определили 230 классов возможных симметрий кристаллических структур.
- 1905 Альберт Эйнштейн опубликовал серию работ, доказывающих реальность атомов и позволяющих определить их размеры.
- 1912 Отец и сын Брэгги начали широкие исследования структуры кристаллов и свойств рентгеновского излучения, став основоположниками рентгеноструктурного анализа.

- 1923 Лайнус Полинг приступил к выработке химических принципов, определяющих формирование кристаллических структур.
- 1935 Кэтлин Лонсдейль выпустила первое издание знаменитого справочника *International Tables for Crystallography*.
- 1957 Дж. Уотсон и Ф. Крик смогли определить структуру молекулы ДНК.
- 1984 Д. Шехтман обнаружил существование в природе сложных объектов, получивших название квазикристаллов.

Авторы благодарят Франка Труонга (факультет химии и химической технологии Калифорнийского технологического института) за консультации по приводимым в книге биологическим структурам. Автором фотографии на с. 80 является Стефан Хэрольд, фотографии на с. 122 — Тан Вэй Минг, а всех остальных представленных в книге фотографий — Стефен Деффейс. Данные по атомарным структурам и образцы рентгенограмм взяты из следующих источников:

- минералы:
ruff.geo.arizona.edu/AMS/
- неорганические структуры:
cst-www.nrl.navy.mil/lattice/

- цеолиты:
www.iza-structure.org/databases/
- белки:
www.rcsb.org и www.wwpdb.org
- вирусы:
viperdbs.scripps.edu

Авторы искренне надеются, что предлагаемая книга окажется интересной и полезной для читателей, а приведенные в ней объекты наномира покажутся красивыми и неожиданными. Стефен подготовил все иллюстрации, а Кеннет написал короткие сопровождающие тексты к каждой из них. Отбор объектов, поиск источников информации и редактирование авторы осуществляли вместе.

*Кеннет Деффейс,
Стефен Деффейс*

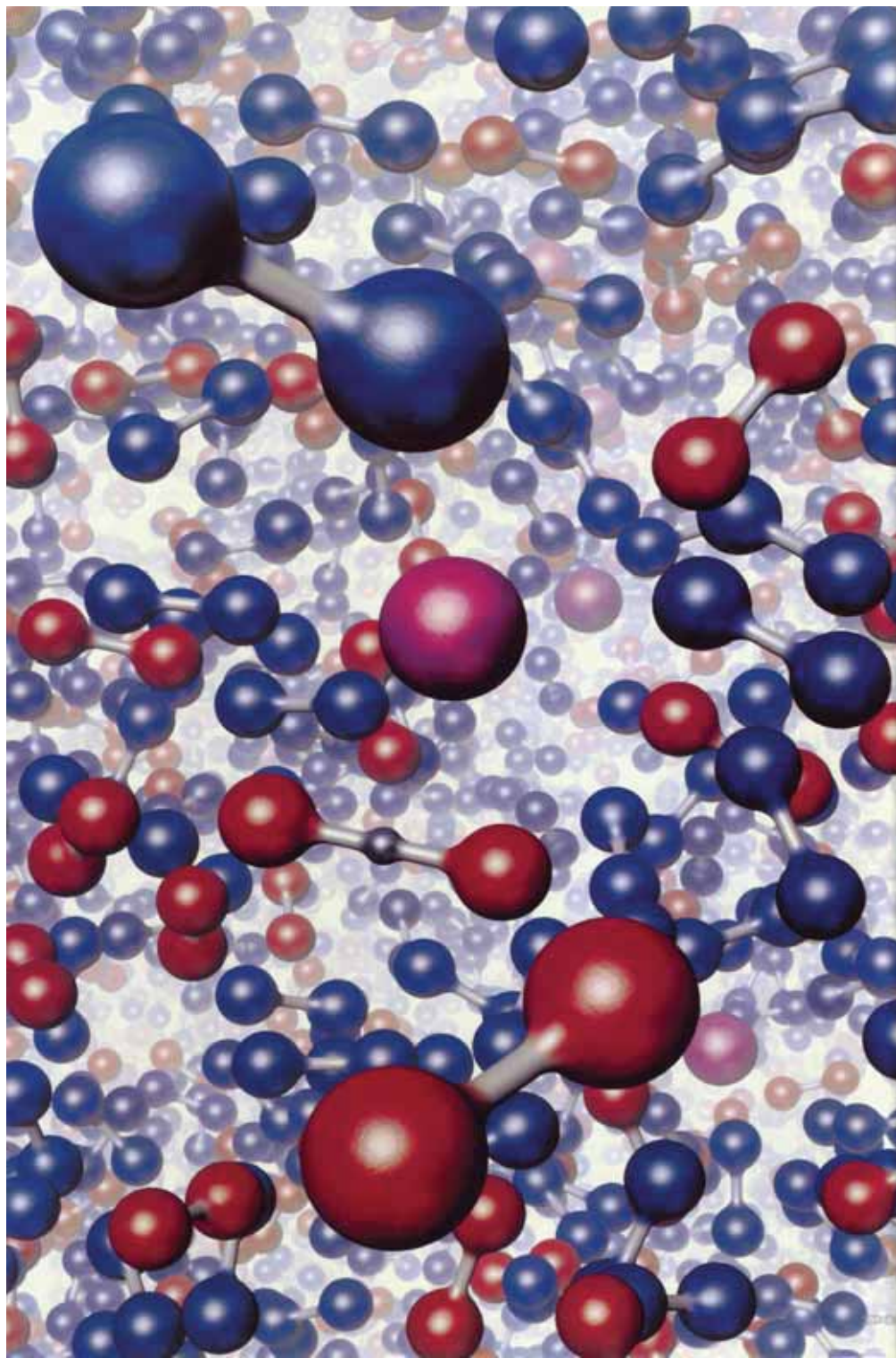
1. Воздух

Воздух, составляющий атмосферу Земли, представляет собой газовую смесь нескольких типов молекул. Большая часть из них (77 % состава) — это двухатомные молекулы азота. По форме они напоминают гантели и на рисунке, размещенном на следующей странице, показаны синим цветом. Примерно 22 % остального состава относится к двухатомным молекулам кислорода (красные сферы), а оставшаяся доля (менее 1 %) приходится на аргон, присутствующий в атмосфере лишь в виде одиноких атомов (фиолетовый шарик в центре рисунка), ведь он относится к инертным элементам и формально вообще не образует химические связи. Наконец, содержание диоксида углерода, которому приписывается огромная роль в формировании климата нашей планеты, составляет всего 0,03 %, и на рисунке это соединение представлено гантельками кислорода, между которыми располагается небольшой атом углерода (черный шарик).

Мы привыкли считать, что высокое содержание кислорода в воздухе — это некий положительный

фактор. Когда-то очень давно атмосфера Земли, по-видимому, почти не имела кислорода, он появился в ней гораздо позже, в виде побочного продукта фотосинтеза некоторых зеленых растений. Весьма вероятно, вначале кислород играл роль опасного загрязнителя атмосферы и являлся страшным «ядом» для многих организмов. Лишь позднее накопление в атмосфере свободного кислорода привело к усилению метаболизма и связанному с этим развитию многоклеточных животных организмов. При этом не будем забывать, что кислород усваивается всеми животными (включая нас с вами) только в процессах с участием миоглобина и гемоглобина — неких, образно говоря, химических посредников (см. с. 69).

Ученые не прекращают спорить о том, когда и каким образом в атмосфере Земли появился свободный кислород. Эта проблема является достаточно сложной, частично хотя бы потому, что доля кислорода в различных геологических породах не связана непосредственно с составом атмосферы, так как эти породы



могли образоваться задолго до накопления достаточно высокого уровня кислорода. Кроме того, уровень содержания кислорода вовсе не постоянный параметр, поскольку растения постоянно поглощают диоксид углерода из атмосферы и выделяют в нее чистый кислород. После их гибели все происходит наоборот: бактерии также превращают вещество погибшего растения в диоксид углерода, поглощая при этом кислород атмосферы. В результате

на поверхности Земли из остатков растений могут формироваться угольные пласты. Боб Бернер из Йельского университета обнаружил свидетельства того, что при образовании угольного бассейна в Аппалачах (примерно 300 млн лет тому назад) содержание кислорода в атмосфере вдвое превышал сегодняшний уровень. Такое катастрофическое понижение уровня, по-видимому, могло быть обусловлено бушевавшими в те времена лесными пожарами.



Наука XX века позволила человечеству увидеть окружающий мир в двух новых масштабах, каждый из которых не только создал новую картину или образ, но и вывел ученых на два новых уровня познания и понимания природы. С одной стороны, люди смогли взглянуть на свою собственную планету из космоса, а с другой – они вдруг увидели в странных изображениях электронного микроскопа атомарные структуры микрообъектов окружающего нас мира.

Существует множество популярных книг по атомной физике, но это издание является одним из немногих, где читатель найдет удивительно красивые изображения разнообразных объектов, раскрывающих тайны строения вещества с точностью до нанометров.

Предлагаемые иллюстрации не только наглядны и полезны, но и могут доставить читателю чисто эстетическое наслаждение. Каждой из них сопутствует короткий и научно обоснованный рассказ, затрагивающий вопросы из самых разнообразных областей науки и техники.

- Как связано появление алмазов на планете с вулканической деятельностью и почему из одних и тех же атомов углерода образуются иногда драгоценные камни, а не графит для изготовления карандашей?
- Как рентгенограммы вещества позволяют «разоблачать» ошибки профессоров минералогии?
- Как работают топливные элементы в космических аппаратах?
- О надеждах ученых, выделивших невиданное ранее соединение, и их разочарованиях, потому что из него никак не удастся получить ничего революционного, а всего лишь очередное лекарства от гриппа.
- О гениальных открытиях и глупых ошибках...

