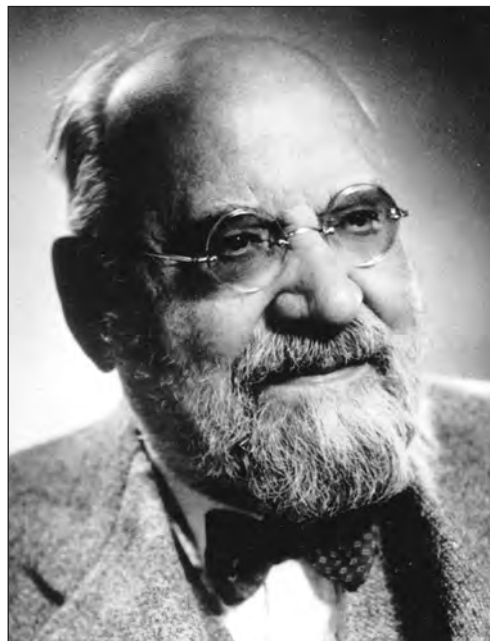


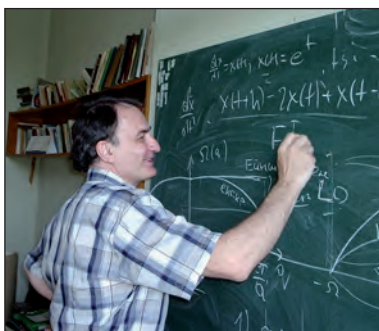


Річард Фейнман (1918—1988)



Густав Мі (1869—1957)

СЕКРЕТИ НАНОТЕХНОЛОГІЙ: ВІД ДАВНИНИ ДО СУЧАСНОСТІ



Микола Григорчук

доктор фіз.-мат. наук,
пров. наук. співроб.

Інституту теоретичної фізики
ім. М.М. Боголюбова
НАН України,
м. Київ

Засновником нового напрямку фізики — **фізики нанооб'єктів** — вважають відомого американського вченого, лауреата Нобелівської премії **Річарда Фейнмана**. У своєму виступі перед Американським фізичним товариством (у грудні 1959 року) він із позицій теоретичної фізики докладно розглянув наслідки нескінченної мініатюризації об'єктів. Якщо подрібнювати речовину до дуже малих розмірів, зрештою настане мить, коли вона втрачає звичні фізичні властивості, зумовлені домінуванням об'ємних властивостей речовини над її поверхневими властивостями, і основну роль починають відігравати поверхневі ефекти. Про те, що дрібні частинки якоїсь речовини мають інші властивості, ніж та ж речовина, але великого розміру, було відомо вже давно.

1. ДАВНІЙ ЄГИПЕТ

У давньому Єгипті чорний колір символізував владу і привілеї [1]. Вважалося, що він захищає від хвороб і пристриту. Його шанували і він був наймоднішим. Ті, чий природний колір волосся відрізнявся від шанованого, намагалися його досягти штучним способом. Одягали важкі чорні короткі перуки або фарбували волосся, брови у чорний колір та обводили чорним повіки (див. зображення **Нефертіті** й богині **Хатхор** на рис. 1). Використовували також і темно-коричневий колір, інколи зелений. Для одержання зеленкуватого відтінку до галеніту майстри краси додавали малахіт. Вважається, що єгиптяни дали світові професію перукаря. В інших народів модними були інші барви. Наприклад, у стародавній Греції модним був світлий колір волосся, а в Англії у середні віки піком моди вважалося руде волосся, про що свідчать портрети королів і вельмож тих часів.

Дослідження поховань, виконані під орудою професора **Філіппа Вальтера** з Центру досліджень і реставрації французьких музеїв, показали, що у стародавньому Єгипті для фарбування волосся у чорний колір застосовували не натуральні рослинні барвники — хну чи басму, — а пасту з вапна $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та оксиду свинцю PbO , змішану зі сажею і невеликою кількістю води. Природний чорний колір волосся зумовлює пігмент **меланін**, котрий є складником кератину волосся. **Кератин** — білкова речовина з великою кількістю сірки. Виявилось, що давньоєгипетські цирульники добилися реакції барвної пасту з сіркою. При цьому утворюються частинки **галеніту** (сульфіду свинцю) розміром до п'ятдесяти ангстрем ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$), які, не проникаючи в шкіру голови, забезпечують рівномірне та стійке забарвлення волосся (рис. 1).

Частинки таких розмірів сьогодні називають **наночастинками**, а технології, засновані на їх використанні, — **нанотехнологіями**. Широкого розповсюдження термін “**нанотехнології**” отримав тільки останнім часом. Саме поняття трактують як контроль над маніпуляціями матеріалами на атомному чи молекулярному рівні. Тому з погляду сьогодення можна сказати, що у давньому Єгипті для фарбування волосся використовували нанотехнологію. Колектив учених не обмежився вивченням зразків волосся з давньоєгипетських поховань, а повторив у серії експериментів давню технологію фарбування. У давнину ніхто глибоко не заглиблювався у причини тих чи інших дивних явищ, що відбуваються з частинками таких розмірів, а секрети технологій передавали з покоління в покоління як спадок.

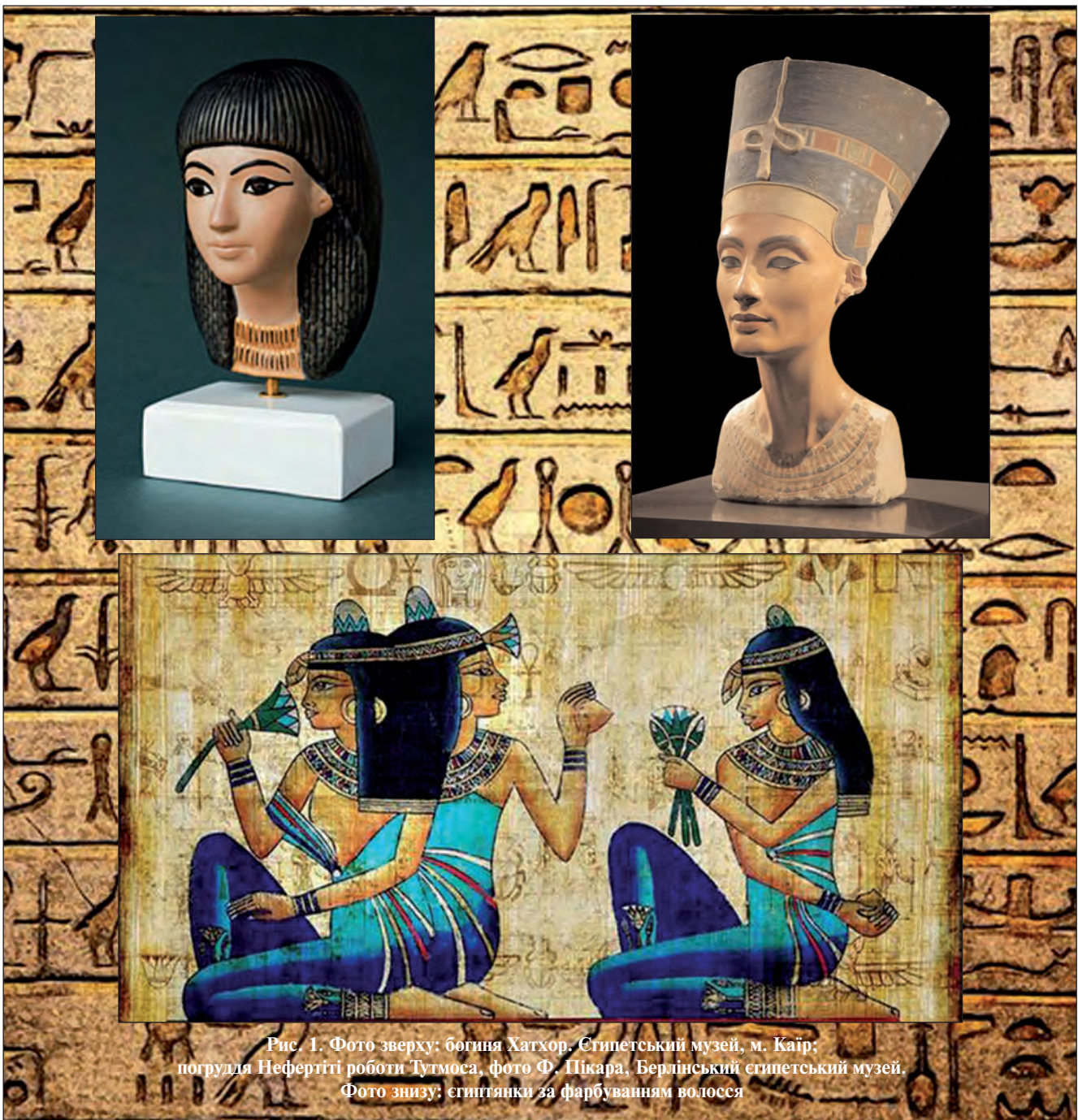


Рис. 1. Фото зверху: богиня Хатхор. Єгипетський музей, м. Каїр; погруддя Нефертіті роботи Тутмоса, фото Ф. Пікара, Берлінський єгипетський музей. Фото знизу: єгиптянки за фарбуванням волосся



Рис. 2. а) Гравюра правителя Лікурга на чаші, названої на його честь; б) чаша Лікурга у відбитому світлі; в) чаша Лікурга у прохідному світлі; г) чаша Грааля

2. ЧАША ЛІКУРГА

До наших часів збереглася *чаша Лікурга*, названа на честь правителя Фракії *Лікурга*, фігура якого вигравіювана на стінках чаші, оплутаної сіткою з виноградної лози (рис. 2, а). На побутовому рівні зображення на чаші сприймається як тенета, в які потрапляє чоловік, що зловживає виноградними напоями. До наших днів дійшли різні перекази про *Лікурга*, подані *Аполлодором* (III, 5, 1–6, 4), *Есхілом* — в “Лікурґії” (ч. III) та *Гомером* — в “Ілліаді” (VI, 130–140). За *Аполлодором*, *Лікурґ* (лат. *Lykourgos*) заборонив у своєму царстві культ Діоніса (бога виноградарства та виноробства), тобто запровадив, як сьогодні б сказали, “сухий закон”. Через це Зевс осліпив його й наслав на нього божевілья.

Після вбивства божевільним *Лікурґом* своєї рідні до нього начебто повернувся глузд, але від пролитої крові перестала плодоносити земля. Щоб повернути їй родючість, боги вимагали жертви самого *Лікурґа*. За однією з версій, сатири у вигляді виноградних лоз умовили його випити вина, а сп’янілого закрутили і замучили до нестями у своїх обіймах, що й відображено на чаші. Чаша Лікурга має вигляд скляного келиха заввишки 16,5 см та діаметром 13,2 см (рис. 2, б, в). Її можна віднести до класу посудин, що мають назву *diaprem* (лійкоподібні з подвійними стінками).

Унікальність чаші полягає у здатності змінювати колір залежно від напрямку освітлення. Вона набуває зеленого кольору у відбитому світлі (рис. 2, б) й стає червоною у прохідному світлі (рис. 2, в), якщо її освітити зсередини чи ззаду. Чаша символізує дозрівання винограду — від зеленого до червоного. Також вона змінює свій колір залежно від того, яким напоєм її наповнити. Той, хто пив з цієї чаші, за кольором міг визначити, який напій у ній налито. Якщо до якогось традиційного напою, колір якого володарю чаші був відомий, додали б отруту, це змінило б забарвлення чаші. Очевидно, *Шекспір* нічого не знав про чашу Лікурга, інакше можна лише уявляти, наскільки це додало б інтриги у його трагедіях.

Чаша Лікурга несе у собі таїну далекого від нас часу. Вона не така давня, як “*чаша Грааля*” (рис. 2, г), у пошуках якої тамплієри здійснювали хрестові походи в Палестину. Проте її вік сягає 1600 років. Вона датується приблизно IV століттям н. е., попри те, що зображає царя, який жив у IV столітті до н. е. Історики припускають, що чаша могла бути виготовлена на честь перемоги, яку 324 року здобув римський імператор *Костянтин* над скупим і деспотичним правителем *Ліцінієм*. Радіовуглецевий аналіз дав часовий інтервал виготовлення шедевра від 290 р. до 325 р. н. е. Мистецтвознавці вважають, що чаша Лікурга виготовлена в Римі або в Олександрії, оскільки ці міста

були знаними центрами складового виробництва. Артефакт передавався із рук в руки вакханками під час діонісійських святкувань. Горельєф на склі створює об'ємний орнамент дивної краси. Такий шедевр був, мабуть, дуже дорогим і належав багатіям пізньоантичної доби. Припускають, що її знайшли в гробниці багатого римлянина. Кілька століть чаша перебувала у володінні католицької церкви і була ревізована французькими революціонерами, яким бракувало коштів. Чашу у них придбали відомі банкіри *Ротшильди* у 1845 р. і тримали у себе аж до 1958 р., доки їх нащадок Віктор під впливом суспільної думки не погодився продати її Британському музею, де вона експонується й донині. Задля кращого збереження у більш пізні часи до її країв доробили обруч із золотої бронзи та підставку, прикрашену виноградними листками. Таємниця чаші викликала жваву зацікавленість не тільки у публіки, а й серед спеціалістів.

У 1959 році британські вчені захотіли з'ясувати, завдяки яким фарбникам досягається такий цікавий ефект. У лабораторіях “Дженерал моторс” був проведений аналіз хімічного складу чаші. Виявилось, що вона виготовлена не з дорогоцінного каменю, а зі звичайного натрієво-вапняно-кварцового скла, у якому є близько 1 % золота й срібла, а також 0,5 % марганцю. Дослідники припустили, що незвичайний колір і розсіювальний ефект скла забезпечує колоїдне золото. Скло, що має здатність змінювати свій колір, називають *дихроїчним*. Проте, навіть отримавши артефакт у свої руки, вчені ще довго намагалися розгадати таємницю його властивостей.

Аж у 1990-х роках, коли методики дослідження стали досконалішими, таємниця чаші була розгадана. За допомогою електронного мікроскопа і рентгенограм учені виявили колоїдні частинки золота й срібла розмірами від 500 до 1000 Å у співвідношенні 3 : 7 (за іншими даними на мільйон частинок скла майстри додавали 330 частинок срібла та 40 золотих частинок). Ці частинки й зумовлюють зміну забарвлення чаші.

Точність у співвідношенні двох металів, старання їх подрібнення та висока досконалість виготовлення чаші наводять на думку, що давні римляни першими на землі опанували нанотехнології. Можливо, вони просто хотіли використати золотий чи срібний пил, що був відходом у процесі шліфування виробів з цих металів. Срібний пил традиційно додавали в розплавлену скляну масу давно, оскільки його очищувальні властивості були відомі. Проте скло з домішками лише срібного пилу не давало якое помітного ефекту. А після додавання у розплавлену скляну масу ще й золотого пилу майстри помітили зміну забарвлення. Далі почали домішувати різні пропорції пилу з цих металів. Аби уявити, наскільки частинки пилу є малими, досить сказати, що кристалик кухонної солі буде більшим, ніж одна з цих частинок, майже у тисячу разів. Викликає подив той факт, як давні римляни чи олександрійці могли подрібнити золото і срібло до розмірів наночастинок. Фізичний смисл їм був незрозумілим, а технологія виробництва вимагала лише точного її дотримання.

А суть полягала ось у чому.

Професор *Gappi Etwomer (Atwater)* у своїй оглядовій статті [2] запропонував таке тлумачення: “Завдяки плазмонному збудженню електронів металевих частинок, розподілених у склі, чаша поглинає і розсіює синє й зелене випромінювання видимого спектра (порівняно короткі хвилі). Коли джерело світла розташоване зовні, і ми бачимо відбите світло, то плазмонне розсіювання надає чаші зеленкуватого кольору, а коли джерело світла опиняється всередині чаші, то вона здається червоною, оскільки скло поглинає синю і зелену складові спектра, а довша — червона — проходить”.

Принцип дії тут такий: електрони в благородних металевих частинках під дією світла з видимого діапазону електромагнітних хвиль унаслідок плазмонного резонансу вібрують із частотою цих хвиль, вбираючи його енергію. Проходження світла через скло затримується, довжина хвилі змінюється, що сприймається як зміна кольору чаші, котра залежить також від розміщення джерела освітлення та кута його падіння на чашу. Таким чином, металеві наночастинки у склі є головною причиною дива.

Додамо “трохи пільми”. Точно задачу розсіювання світла на сферичній металевій частинці розв'язав німецький фізик *Густав Мі* [3]. Переріз розсіювання світла сферичною металевією наночастинкою [4], розміри якої є набагато менші, ніж довжина світлової хвилі, визначають як

$$C_{dir}(\omega) = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha(\omega)|^2, \quad \alpha(\omega) = R^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}, \quad (1)$$

де k — хвильовий вектор світла, $\alpha(\omega)$ — поляризованість металевієї наночастинки у дипольному наближенні, залежна від частоти ω падаючого світла, R — радіус частинки, $\epsilon(\omega)$ і ϵ_m — діелектрична проникність частинки та навколишнього середовища. Умовою дипольного плазмонного резонансу для сферичної частинки є: $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_m$. А загальною умовою резонансів будь-якого порядку n є:

$$\epsilon(\omega) = -\frac{n+1}{n} \epsilon_m, \quad \begin{cases} n=1 - \text{дипольний} \\ n=2 - \text{квадрупольний} \\ n=3 - \text{октупольний} \end{cases} \quad (2)$$

У випадку частинок циліндричної форми умова дипольного плазмонного резонансу має такий вигляд: $\epsilon_{||}(\omega) = 0$, $\epsilon_{\perp}(\omega) = -\epsilon_m$, де $\epsilon_{||}$ — діелектрична стала вздовж осі циліндра, а ϵ_{\perp} — діелектрична стала впоперек осі циліндра. Частота світла, на якій відбувається резонанс у металевій наночастинці сферичної і циліндричної форм визначається, відповідно, як:

$$\omega_{res} = \omega_{pl} / \sqrt{1 + 2\epsilon_m}$$

$$\omega_{res,||} = \omega_{pl}, \quad \omega_{res,\perp} = \omega_{pl} / \sqrt{1 + \epsilon_m}$$

де ω_{pl} — плазмова частота електронів у металі.

Оскільки вчені не мали змоги проводити різні експерименти з єдиним у світі цінним експонатом, якому вже 1600 років, то вони виготовили точну копію чаші Лікурга, у скло якої внесли мікрочастинки золота й срібла у згаданому співвідношенні.

Потім стали наливати у чашу різні рідини, аби з'ясувати, як буде змінюватись колір чаші. Наповнивши чашу водою, вчені побачили, що вона світиться світло-зеленим, а наповнивши її маслом, — яскраво-червоним кольором. Далі дослідження виконували з простою скляною пластинкою, у якій проробили численні наноотвори (рис. 3). У ці отвори вносили різні металеві наночастинки (поверхневі електрони яких відіграють головну роль у процесах детектування) і спостерігали за зміною кольорів відбитого та прохідного світла.

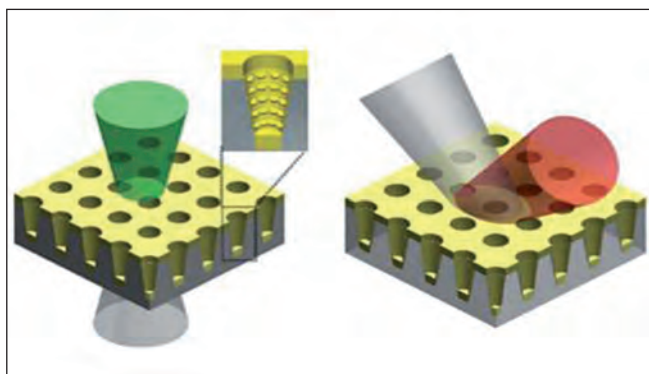


Рис. 3. Видяк детектора, опроміненого світлом (сірий колір), яке пройшло через його комірки (ліворуч) та відбилось від комірок (праворуч) [5]

Автори [5] назвали їх “матрицями нанорозмірних лікургових чаш” (*nanoscale Lycurgus cup arrays* — nanoLCA). Принцип їхньої роботи базується на використанні поверхневого плазмонного резонансу (ППР) металевих наночастинок. За умови потрапляння тестованої речовини в отвори з наночастинками відбувається її взаємодія з наночастинками. У результаті резонансна частота плазмонів (колективних поверхневих коливань вільних електронів у металевих наночастинках) змінюється, що проявляється у зміні довжини хвилі світла, яке падає на пластинку. Зсув може сягати тисяч ангстрем і навіть стає помітним для неозброєного ока. Таким чином, електрони металевих наночастинок стали ніби на сторожі чистоти простору довкола себе. При його “забрудненні” колір пластинки змінюється.

Фізики з Массачусетського університету, використовуючи технологію виготовлення чаш Лікурга, в останні роки створили хімічні *тестери*, чутливі до різних типів речовин. За чутливістю до зміни концентрації солі в розчині вони, правда, поки на два порядки менші, ніж оригінальна чаша Лікурга, проте вже використовуються для виявлення рідин, які вважають небезпечними для перевезення, в різних діагностиках у медицині, зокрема з виявлення злжакісних утворень, патогенних мікроорганізмів у слині або сечі. Сучасні домашні тести на вагітність використовують наночастинки, які змінюють колір контрольної смужки.

Отже, на шляху розгадування секрету технології виготовлення 1600-літньої римської чаші виникли сучасні тестувальні прилади. Можна сказати, методи давнього Риму допомогли створити новітні наносенсори.

3. ВІТРАЖІ

І дотепер нас вражає веселкове сяйво вітражів, що оздоблюють собори з часів середньовічної Європи. Вони створюють релігійний настрій, стають ніби посередниками між божественним і земним, відображають метафізичну єдність Світла й Духа, виражають божественну велич. Пропускаючи світло до середини храму, вітражі ніби синтезують духовне й мирське, “*підносять душу до надземних хоромів*” (*Vitra Vovk*, “Паризькі лаври”).

Вітраж (від лат. *vitrum* — скло) — це виріб декоративного мистецтва, збірна орнаментальна чи сюжетна композиція з кольорового або розписаного скла (інколи інших матеріалів, що пропускають світло), розрахований на наскрізне освітлення та для заповнення проїми, частіше віконної, у певній архітектурній споруді (рис. 4). Вітражні вікна склали з вирізаних кольорових шматочків скла, що поєднувались між собою свинцевими перегородками. Найчастіше їх використовували у церковному будівництві, а починаючи від епохи Відродження — і в приватних помешканнях.

Вітражі були відомі ще у стародавніх Єгипті й Римі. Аби не перевантажувати опорами верхні поверхи соборів і залучити світло як елемент інтер'єру, архітектуру стали полегшувати незвично великими вікнами. У ранніх християнських базиліках V—VI ст. віконні отвори закладали тонкими прозорими пластинками з каменю (алебастру, селеніту), потім кольоровим склом — вітражами, які розміщували на східній і західній стінах споруди, щоб сонячне проміння могло їх пронизувати. Скло робили з розпавленої маси старанно перемитого піску і букового попелу. Досвід надання барв розпавленій скляній масі був перейнятий від скловарів Сходу, які зберегли давню традицію. Скло ставало кольоровим після додавання у розпавлену масу окислів наночастинок різних металів: оксид міді давав зелений колір, оксид кобальту — синій, а оксид золота — червоний. На початку XIV ст. навчилися отримувати жовте скло шляхом нанесення на поверхню білого скла розчину нітрату срібла, замість того, щоб забарвлювати всю скляну масу, як це робилось раніше. Наносячи цей же розчин на сине скло, отримували зелений колір.

Найдавнішим храмом, де можна побачити кольорові вітражі, є храм Святої Софії в Константинополі, побудований у 537 році н. е. (майже на 500 років старший від київського собору Св. Софії і на тисячу років старший від собору Св. Петра у Римі). Вітражі у цьому храмі були найчастіше із червоного і синього скла.

З X ст. дійшла до нас перша письмова згадка про наявність вітражів у Реймському соборі, збудованому протягом 969—988 років. Згодом у романських храмах (Італія, Німеччина, Франція) з'являються сюжетні вітражі біблійного і побутового характеру. Найдавніші з уцілілих вітражів романського періоду — це “Голова Христа”, що у Вейсбургському абатстві (Ельзас, Франція), вітраж пророків Аугсбургського собору (кінець XI — поч. XII ст.). Загалом, до наших

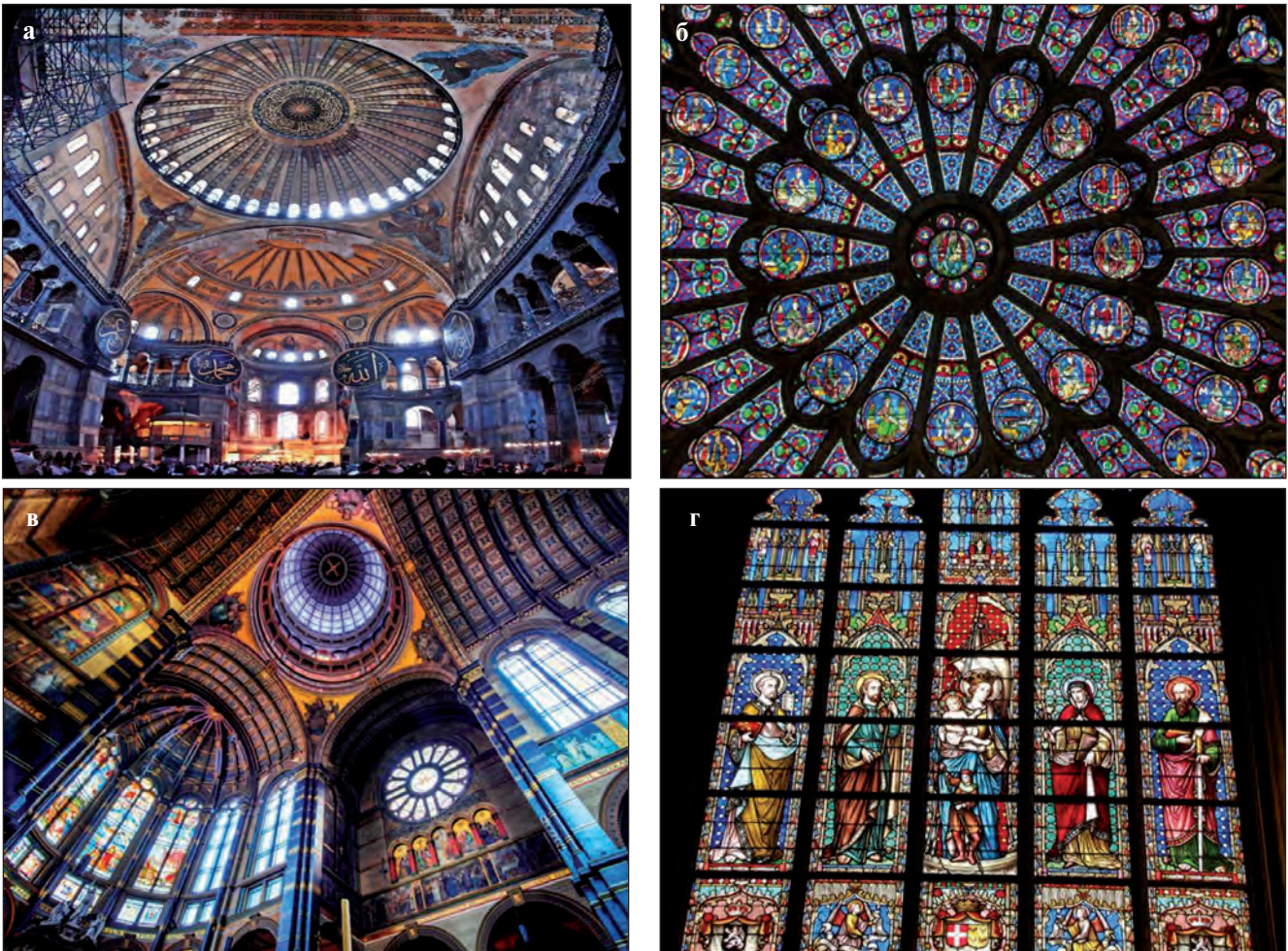


Рис. 4. Вітражі: а) собору Св. Софії, Стамбул, Турція; б) собору Нотр-Дам-де-Парі, Париж, Франція, готичні рози; в) базиліки Св. Миколи, Амстердам, Голландія; г) церкви Нотр-Дам-дю-Саблон, Брюссель, Бельгія

часів не збереглося жодного цілісного вітража періоду до XI ст. У пізніші часи мистецтво вітража зробило приголомшливий стрибок, зумовлений розквітом архітектури і культури у Західній Європі. Вітражі в соборах стають видатним зображальним методом. Протягом життя одного лише покоління романський стиль в архітектурі й мистецтві перейшов у готичний стиль. Започаткував перехід до готичного стилю абат *Сугерій*, який керував будівництвом королівської церкви в абатстві Дені (1144 р.). Винайдені Сугерієм вітражні медальйони й ронделі, де кожен відображав живі епізоди історії, глибоко вплинули на мистецтво вітражу. Їх розміщували у стрілчастих вікнах й у так званих “вікнах-розах”. Завдяки використанню брунатно-сірої поливи (гризайль), яку вплавлили в шматочки світлого скла за допомогою печі для обпалювання, руки, ноги і голови персонажів стали набувати реалістичних форм, а обличчя — характерних рис та виразів. У результаті виходили багат шарові композиції.

Величезні за розмірами кольорові вітражі різноманітної форми були притаманною ознакою готичних соборів. Найбільшими пам’ятниками ранньої готики є собор в Реймсі, собор Паризької Богоматері та Шартський собор у Франції. На знаменитому західному вітражі останнього, що має назву *La belle Verrière* (прекрасний вітраж), зображені Ісусове дерево з предками Христа на гіллях та Божа Матір з Дитям.

Серед головних прикрас у центральній частині фасадів згаданих соборів особливу увагу привертають круглі вітражні вікна — готичні “рози”. Вони є дуже складним мистецьким витвором — як у технічному виконанні, так і в символічному сприйнятті. Оскільки своєю формою вікно-розетка наближене до мандали — священного символу Всесвіту, то такі вітражі у ті часи називали *очима небес*. Ці твори середньовічних майстрів за красою прирівнюються до найкращих творів ювелірного мистецтва.

Найчисленнішими є вітражі XII століття. Найкращі англійські зразки, створені у тому столітті, знаходяться в соборах Кентербері (бл. 1180 р.) та Лінкольна. Німеччина може похвалитися вітражами соборів у Кельні й Марбурзі, Франція — у Шартрі й Руані. У палацовій капелі *Людівіка I* Сент Шапель (розпочата 1244 р., Париж) настільки тонкими є простінки між вікнами верхнього поверху, що здається, ніби її стіни — це один суцільний вітраж. Збереглися вітражі XII ст. в Пуатьє, Бурже, Анжері, Страсбурзі, Сен-Дені та Шалон-сюр-Марні. Особливо вражає своєю красою вітарний вітраж церкви Нотр-Дам-дю-Саблон (Брюссель, Бельгія), побудованої 1308 р.

Від середини XIV ст. відбувається занепад пишності стилю попереднього століття. Причиною цього були дії деяких орденів, братств, а ще чума, що розгорілася у Західній Європі.

Число майстрів різко скоротилося, ремісничі традиції підзабулися, розквіт міст призупинився. Це вплинуло й на мистецтво вітражу XV ст. Набувають поширення геральдичні композиції, виконані в техніці вітражу. Використання геральдичних мотивів було зумовлене бажанням звернути увагу на знатне походження замовника або увічнити пам'ять людини, похованої у певному храмі. Це мистецтво досягло вершини в Англії, Голландії, а особливо — у Швейцарії. Зображення на полі герба наносили на скло різними кольорами й продряпували. Свинцеві ж перегородки між скельцями різних тонів майже не використовували. Предтечею такого стилю можна вважати вітраж XIII ст. із апсиди собору Вестмінстерського абатства з зображенням трьох простих щитів.

В епоху Відродження вітраж існував як малярство на склі. Застосовувалася також техніка виколупування на спеціально пофарбованому різнобарвному склі. В її основі лежало поєднання місцевих традицій із використанням перспективи — прийому живопису італійського Ренесансу. У Мілані в цей час була велика школа майстрів із розпису по склу. В Англії найкращим зразком цього стилю є вікна капели короля *Генріха VII* у Вестмінстері. Збереглися також чудові вітражі в соборах Антверпена, Брюсселя, Льежа й Амстердама. Слід зауважити, що розписи по склу виявилися не настільки довговічними, як давні вітражі, викладені зі шматків кольорового скла. Причина поганого збереження розписаних вікон полягає в тому, що кольорова глазур, нанесена на скло, з часом (при різних температурних режимах, стисках і розтягах) осипається, а скло — тріскається.

У наступних століттях малярство на склі продовжувало існувати, проте нічим себе не прославило. Лише у XIX та в XX ст. воно сягнуло нового розквіту в церковній і світській архітектурі. Новим диханням наповнені вітражі найкращого храму Амстердама (Голландія) — базиліки св. Миколи, побудованої у XIX ст. (рис. 4). Проте більш вражаючих успіхів було досягнуто у Франції, де в оновленні вітражів брали участь такі відомі художники, як *Жорж Руо*, *Жан Люрса*, *Фернан Леже*, *Жорж Брак* та *Анрі Матісс*. В Англії прекрасні розписні вікна були створені *Лоренсом Лі*, *Джеффри Кларком* і *Кейт Нью* для прикрашання нефа нового собору в Ковентрі. Наприкінці XIX ст. в Америці будувалось багато нових церков. Їх часто будували у псевдоготичному стилі зі скляними вікнами, що нагадують вітражі. У сучасних вітражах використовують кольорове і біле скло, лите скло, товсте колоте скло, кольорові дзеркала, а також різноманітні види обробки: розпис, гравіювання, піскоструминна обробка, травлення. Литому і пресованому склу надають різноманітної фактури та різну ступінь прозорості.

Вітражі ставали кольоровими завдяки додаванню у розплавлену масу скла пилу благородних металів або оксидів металів. Золото, подрібнене до розмірів наночастинок, стає дуже активним під дією сонячного світла. Електромагнітні коливання сонячного випромінювання резонують із коливаннями електронів

у золотих наночастинках. У результаті загальне електричне поле на поверхні наночастинок золота зростає в сотні разів і руйнує забруднювальні агенти, що містяться в повітрі.

Таким чином, вітражі є не тільки творами мистецтва, а й служать сталими фото-каталітичними очищувачами повітря. Подібна технологія лежить в основі створення ефективних сучасних очищувачів повітря. Для їх роботи досить наявності сонячного світла, яке нагріває наночастинки золота.

4. СЕКРЕТИ ДАМАСЬКОЇ СТАЛІ

Найперший опис дамаських шабел датовано 540 р. н. е. Ймовірно, вони забезпечували перемоги *Олександра Македонського* ще до нової ери. Під час хрестових походів на Святу Землю хрестоносці зіткнулися з зігнутими вузькими шаблями зі сталі, яка не блищала, як франкські мечі, а відливала тьмяно-блакитним блиском і була поцяткована незліченними звивистими лініями. Ці шаблі мали виняткову міцність на стиск, тобто зберігали гостроту леза за високої твердості і в'язкості металу, так що в сутичках не ламалися. У них був характерний хвилястий візерунок на поверхні (який дістав назву “дамаск” від назви подібного тканинного плетива), виняткові механічні властивості (гнучкість і твердість) та надзвичайно гостре лезо. За іншою версією назву “дамаські” шаблі могли отримати й за місцем, де європейці вперше побачили їх у часи хрестових походів.

Своїми якостями ці шаблі були зобов'язані матеріалу, з якого їх кували — дамаській сталі. Під час хрестових походів про дамаські шаблі ходили легенди. Вони були поширені серед магометан часів *Саладіна*. Географічне поширення дамаської сталі в основному збігалось з поширенням мусульманської релігії. У Київській Русі ця сталь також була відома під назвою “булат”. Для європейських ковалів це був предмет захоплення, який довго залишався *terra incognita*. Впродовж століть вони марно намагалися вилувати сталь з характерним поверхневим візерунком “дамаск”.

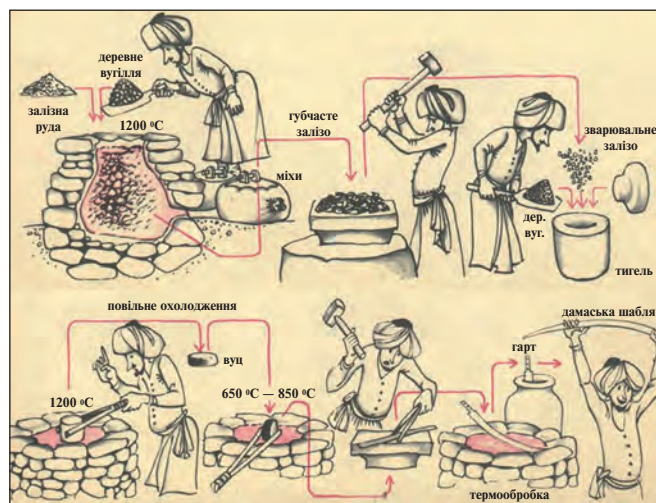


Рис. 5. Процес виготовлення дамаської шаблі — “сходи Магомета”



Рис. 6. Перська шабля, ймовірно, XVII ст. або пізніше. Метрополітен-музей, Нью-Йорк, США

Як згодом з'ясувалося, цей візерунок на перській шаблі зумовлений нерівномірним вмістом вуглецю в високовуглецевій сталі: світлі ділянки “дамаска” містять карбід заліза — цементит (Fe_3C), а темний фон утворений залізом, що містить значно менше вуглецю. Візерунок проявляється тільки після полірування готової шаблі та протравлювання її кислотою. Дамаські сталі ставали більш в'язкими після кування, яке руйнувало цементитну сітку. Удари молота залишали вертикальні мітки, які утворюють незвичайний дамаський візерунок — “сходи Магомета” (рис. 5). Одна з перських шабел, виготовлена, можливо, в XVII ст. або пізніше, зберігається в Метрополітен-музеї в Нью-Йорку (рис. 6).

Розгадати секрет дамаської сталі прагнули визначні європейські вчені, в т. ч. відомий фізик **Майкл Фарадей** — син коваля. У 1819 році (до винаходу ним електродвигуна й електрогенератора) Фарадей досліджував зразки дамаської сталі і дійшов помилкового висновку, що її виняткові властивості пояснюються наявністю невеликих кількостей кремнію і алюмінію. Стаття Фарадея надихнула **Жана Бреа**, інспектора Паризького монетного двору, провести серію експериментів, у яких він вводив у сталь різні елементи. Саме Бреа вперше, в 1821 році, висловив здогад, суттєвий для розуміння металургійної природи дамаської сталі: її надзвичайна міцність, в'язкість і вигляд зумовлені високим вмістом вуглецю. Йому навіть вдалося виготовити клинки з візерунком, як у дамаської сталі. Однак лише наприкінці XIX ст., коли численні дослідники вивчили фазові перетворення, що відбуваються в сталі, і встановили їх залежність від температури та вмісту вуглецю, були створені передумови для повного наукового пояснення структури дамаської сталі [6]. З'ясувалося, що вміст вуглецю у ній становить 1,5—2 %. Сучасні високовуглецеві сталі містять від 1 до 2,1 % вуглецю, але рідко знаходять промислове застосування, оскільки є крихкими. Проте початкову крихкість можна усунути належною обробкою. У лабораторії Стенфордського університету дослідники отримали сталь, яка, як і дамаські аналоги, має високу міцність і достатню в'язкість за кімнатної температури.

Сталь для шабел виготовлялася й у стародавній Індії й була там відома під назвою “вуц”. Індія вела жваву торгівлю сталевими злитками, які мали розмір сучасної хокейної шайби. Найкращі шаблі й ножі з індійського вуца кували в Персії, з нього ж робили щити і зброю. Ковалі Середнього Сходу кували з цих злитків дамаські клинки після їх нагрівання до 650—850 °С; у цьому інтервалі температур високовуглецеві сталі стають пластичними. Готові клинки гартували шляхом нагрівання і швидкого охолодження у воді, розсолі або іншій рідині (рис. 5).

У сталеплавильних процесах приготування вуца передбачало витиснення кисню з оксиду заліза (залізної руди). При додаванні вуглецю залізо зміцнюється і перетворюється на сталь. Джерелом вуглецю було деревне вугілля, шматки ранавара (*Cassia auriculata*, дерево родини бобових) або листя. Подрібнену і зволожену залізну руду змішували з деревним вугіллям і нагрівали приблизно до 1200 °С у тиглі з каменю або з вогнетривкої глини діаметром близько 8 см і висотою 15 см. За цієї температури залізо ще залишається твердим, але його кристали вже мають граничноцентрировану кубічну структуру, так що атоми вуглецю можуть укорінитися в ґратці між атомами заліза. Вуглець повільно дифундує в залізо, утворюючи сплав, нині відомий як *аустеніт*. Таким чином, при високих температурах вуглець може розчинитися в залізі. Внаслідок цього процесу кисень виводився з руди. Тигель дуже повільно охолоджували, іноді протягом декількох днів. Повільне охолодження забезпечувало рівномірний розподіл вуглецю в сталі. Залежно від кількості вуглецю в суміші отриманий продукт міг бути або зварювальним залізом (з дуже низьким вмістом вуглецю), або чавуном (що містить понад 4 % вуглецю).

Нещодавно вчені з Дрезденського технічного університету (Німеччина) дослідили за допомогою електронного мікроскопа з високою роздільною здатністю зразок сталі справжньої дамаської шаблі, який протравили соляною кислотою. Можливо, це й дало несподівані результати. У структурі матеріалу вчені виявили вуглецеві нанотрубки. Після обробки виявилися незруйнованими структури цементиту (карбиду заліза), який зміцнює сталь. Це дозволило фізикам

припустити, що волокна цементиту укладені у вуглецеві нанотрубки й захищають його від розчинення в соляній кислоті.

Звідки узятися нанотрубкам у дамаській сталі? Вони формуються усередині мікропор із вуглеводнів. Каталізаторами можуть слугувати такі елементи, як ванадій, хром, марганець, кобальт, нікель та деякі інші рідкісноземельні метали, що містяться в руді. У виробництві дамаської сталі застосовували температуру обробки ~ 800 °С, меншу від стандартної. Як результат циклічної теплової обробки, виникають вуглецеві нанотрубки, котрі потім перетворюються в нановолокна та великі частинки цементиту. При подальшій механічній обробці (кування) за відповідного температурного режиму вуглецеві нанотрубки розташовуються по площинах, паралельних площині кування. Мікроструктура сталі стає дрібнозернистою і шаруватою. Згідно з сучасним теоретичним уявленням у металознавстві, найбільш міцними і в'язкими сталями є ті, що мають найменші розміри зерен і частинок.

Автори дослідження вважають, що шарувата структура дамаських лез пов'язана також із домішками, які містилися в руді з індійських родовищ. Виснаження цих рудників наприкінці XVIII ст. призвело до того, що багато зброярів, котрі не мали тоді уявлення про легуючі елементи, не змогли повністю відтворити процес виготовлення справжньої дамаської сталі. Тому не дивно, що й європейським зброярам так і не вдалося виготовити дамаську сталь, яка завдяки наноструктурам має такі унікальні властивості.

У Музеї гетьманства в Києві маємо зразок шаблі-домахи, виготовленої з дамаської сталі.

5. ТЕХНОЛОГІЇ “СТЕЛС”

Якщо до середини XX століття, аби на війні противник не виявив техніку і людей, досить було не створювати зайвого галасу, то з появою радіолокаційних станцій (РЛС), приладів нічного бачення і тепловізорів виникла потреба зробити об'єкти невидимими для від такого типу приладів. Антена РЛС направляє сигнал у бік об'єкта. Відбившись від об'єкта, сигнал поширюється врізномбіч, у т. ч. й у бік приймальної антени РЛС. Найбільше відбиття дають фюзеляжі літальних апаратів, які мають заокруглену аеродинамічну форму. Вимірявши час, за який сигнал долає шлях від РЛС до об'єкта і назад, обчислюють відстань. А поєднуючи цю інформацію з напрямком, звідки прийшов сигнал, РЛС визначає координати об'єкта.

Зниження помітності об'єктів у радіолокаційному, інфрачервоному та інших частинах спектра за допомогою спеціально підібраних геометричних форм об'єкта та його покриття одержали назву *стелс-технологій* (від англ. *stealth* — “нишком, крадькома”) [7]. Ці технології ставлять перед собою дві цілі: по-перше, знайти такі матеріали для покриття, які б забезпечили максимальне поглинання сигналу від РЛС поверхнею корпусу об'єкта, різке зменшення потужності сигналу, відбитого від його поверхні, і по-друге — підібрати форму об'єкта так, аби змінити напрям

відбитих радіохвиль, які уже б не повернулися назад на РЛС. При побудові об'єктів обидва ці підходи застосовують одночасно. Вони мають забезпечити практичну невидимість у широкій смузі частот електромагнітного спектра (яка сягає від двох до трьох порядків величини). Зазначимо, що поглинання радіохвиль зі зростанням довжини хвилі, котра падає на поверхню, погіршується, особливо коли довжина хвилі стає сумірною з розмірами об'єкта.

Непомітність об'єкта для радарів є базою для використання технології *стелс* у виготовленні військової техніки (літаків-невидимок, гелікоптерів-невидимок, кораблів-невидимок, ракет-невидимок, танків-невидимок тощо; див. рис. 7). Відбивну здатність об'єкта, або його радіолокаційну помітність, прийнято виражати через величину ефективної площі розсіювання (ЕПР), яка характеризує здатність об'єкта відбивати електромагнітні імпульси, що випромінюються наземними чи повітряними РЛС. Вона визначається як

$$\xi = 4\pi R^2 S_{sc} / S_m, \quad (3)$$

де R — відстань між передавачем і об'єктом; S_{sc} — густина потоку енергії розсіяної хвилі на приймачі; S_m — густина потоку енергії падаючої хвилі на об'єкті. Для прикладу, ЕПР бомбардувальника В становить 52—100, важкого бомбардувальника — 13—20, звичайного винищувача — 3—12, а літака-невидимки, виготовленого за стелс-технологією, — усього 0,3—0,4 м². Коли ЕПР стає меншою від 0,4 м², то втрачає літаки при подоланні ППО починають різко спадати. Показником досконалості стелс-технології є якнайменше значення ЕПР. Для поглинання випромінювання використовують спеціальне покриття корпусу об'єкта, яке, крім інших, містить металеві наночастинки. Аби покриття стало ефективним, воно повинно мати товщину, близьку до четверті довжини хвилі на актуальній частоті. Основу радіопоглинальних покриттів складають дрібнодисперсні частинки й тонкі металеві плівки. Їх важливими характеристиками є діелектрична й магнітна проникність. Для різних матеріалів ці величини суттєво змінюються з частотою, тобто істотною є поведінка частотної дисперсії діелектриків і феромагнетиків. Актуальними є матеріали, у яких обидві проникності не змінюються у широкому інтервалі температур.

Електромагнітне випромінювання певної частоти, що падає на таке покриття, потрапляє в резонанс з плазмонними коливаннями відповідних металевих наночастинок чи металеві острівцевої плівки. Частинки (плівка) нагріваються, на що й губиться енергія падаючої хвилі. Хвиля поглинається, — її відбиття мінімізується. На цьому шляху є певні перепони. Одна з них пов'язана зі зростанням адсорбційної здатності зі зменшенням розміру частинок. Важко також виготовити дрібнодисперсні заповнювачі з потрібними значеннями діелектричної й магнітної проникності. Однак, поєднуючи порошки металевих наночастинок разом із феромагнітними включеннями, вдається зробити покриття, які поглинають радіохвилі в широкому діапазоні.



Рис. 7. Стелс-технології: американський літак-бомбардувальник В-2 і шведський корвет К32 HMS

Значний внесок в ЕПР дає порожнина kabіни літака. Зменшити ЕПР вдалося шляхом металізації скла kabіни за допомогою магнетронного розпилювання у вакуумі металів з метою одержання острівцевих металевих плівок. Ці плівки чергуються з полімерними шарами, які створюють плазмохімічними методами. Усередині ж kabіни все, що тільки можна, роблять з поглинальних композитів, таких, наприклад, як вуглецеве волокно. Тепловою помітність літака знижують, розміщуючи сопла двигунів на його верхній поверхні. Також застосовують системи охолодження нагрітих ділянок. Усе це в результаті забезпечує максимальну невидимість для радіолокаційних приладів. Льотчик винищувача-перехоплювача швидше виявить об'єкт візуально, ніж за допомогою бортових засобів.

Можливо, вперше стелс-технології були застосовані 1943 року на німецькому реактивному винищувачі-бомбардувальнику Horten Ho 229 для захисту від англійських радарів. У США у 1971 році в повітря піднявся перший надзвуковий літак-невидимка SR-71. А восени 1980 року американці збудували малопомітний літак-бомбардувальник В-2, що літає на висоті до 20 км зі швидкістю 768 км/год на відстані до 12 230 км із вантажем 10 900 кг (рис. 7). Це стало можливим завдяки конструкції літака зі збалансованим перерізом радара та мінімізації відбитого від домінуючих розсіювачів сигналу.

Такий підхід дозволив сконструювати за стелс-технологією літаки Lockheed F-117A, Northrop B-2. Росіяни на сьогодні мають подібний літак Су-27.

Тут доречно зазначити, що до розвитку американських стелс-технологій у 1992 році долучився *Петро Уфімцев*, випускник Одеського університету, який ще 1962 року розробив метод обчислення крайових хвиль у фізичній теорії дифракції [8], що, як виявилось згодом, має важливе значення для цих технологій.

Один із технологічних способів, який дозволяє знизити помітність, — використання крупногабаритних панелей складної форми, що дають можливість істотно скоротити число стиків обшивок на поверхні об'єкта та кількість заклепкових і болтових з'єднань, що є елементами відбивання в передню напівсферу при різноманітних ракурсах.

Французький фрегат “Морська Мара”, що несе ракетне озброєння, може бути прикладом того, як використовуються на флоті стелс-технології. Антени заховані в обтічних щоглах, а зовнішнє устаткування заховане під палубою. Надбудови виготовлені з радіопоглинальних композитів і покриті фарбою, яка “змазує” радіолокаційний сигнал. На екрані радара фрегат має вигляд невеликого катера. Найновіша технологія *Adaptiv* відомої оборонної компанії “BAE Systems” дозволяє об'єктам (настільки великим, наприклад, як танки) повністю зникнути з екранів інфрачервоних радарів, сховавшись в інфрачервоному фоні навколишнього середовища.

З наведених вище прикладів видно, що технології, які застосовували давні народи майже три тисячі років тому, стали нанотехнологіями, котрі багато в чому визначають наше майбутнє. ■

Література

1. Культура Древнего Египта / Отв. ред. Кацнельсон И.С. — М. : Наука, 1976. — 444 с.
2. *Atwater G.* The Promise of Plasmonics // Scientific American. — 2007. — № 4.
3. *Mie Gustav* // Ann. Phys. — 1908. — Vol. 25. — P. 377.
4. *Grigorichuk N.I.* Plasmon Resonant Light Scattering on Spheroidal Metallic Nanoparticle Embedded in a Dielectric Matrix // Eur. Phys. Lett. — 2012. — Vol. 97. — 45001.

5. *Gartia M.R. et al.* Colorimetric Plasmon Resonance Imaging Using Nano Lycurgus Cup Arrays // Adv. Opt. Materials. — 2013. — Vol. 1. — P. 68–76.
6. *Wadsworth J., Sherby O.D.* Damascus steel-making. // Science. — 1983. — Vol. 218. — № 4570. — P. 328, 329.
7. *Лагарьков А.Н., Погосян М.А.* Фундаментальные и прикладные проблемы стелс-технологий // Вестник РАН. — 2003. — Т. 73, № 9. — С. 848.
8. *Уфимцев П.Я.* Теория дифракционных краевых волн в электродинамике. Пер. с англ. 2-е изд., испр. и доп. — М. : Бинум. Лаборатория знаний, 2012. — 372 с.