

NANOCEVKE (ob desetletnici sinteze nanocevk MoS₂ v Ljubljani)

Stanislav Južnič

Inštitut za matematiko, fiziko in mehaniko, Jadranska 19, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Sodobno ljubljansko odkritje posebne vrste nanocevk MoS₂ povezujemo s starejšimi tradicijami uporabe molibdena in volframa v Ljubljani, predvsem pa s Hacquetovim raziskovanjem cevastih kristalnih struktur pod mikroskopom.

Hacquetovo opazovanje rasti ledenih rož je bilo del množice drobnih naravoslovnih odkritij, ki so v njegovem času vrela iz številnih srednjeevropskih mest. Novosti so v pismih, objavljenih v nemških revijah, urno krožile med raziskovalci v obliki "svetovnega spleta" tedanjih dni.

Hacquet je opazoval kar na oknu delovne sobe. Meril je z barometrom in s termometrom ter med prvimi uporabljal mikroskop pri raziskovanju kristalov. Bogate kristalografske izkušnje je združil z dolgoletnim opazovanjem rastlinskega sveta in na zelo sodoben način opisal rast kristalov ledenih rož. Hacquetovo delo se je skladalo z začetki raziskovanja kristalov v habsburški monarhiji in v Ljubljani znotraj nje; hiter razvoj zgodnje znanosti o kristalih v habsburški monarhiji in še posebej na Kranjskem je bil povezan z rudarjenjem.

Nakazali smo poti, po katerih je Hacquetovo raziskovanje kristalov vplivalo na poznejše nabave eksperimentalnih pripomočkov v Ljubljani, kristalografijo ljubljanskega profesorja Schulza in celo na sodobno odkritje nanocevk v Ljubljani. Ljubljansko odkritje nanocevk doktorice fizike Maje Remškar ob tehnični pomoči Zore Škraba je le stežka prodrlo v javnost; končnemu uspehu Ljubljančanek je deloma botrovala podpora Švicarjev, ki so tradicionalno že stoletje naklonjeni znanstvenicam iz slovanskih dežel. Ljubljančanke so se postavile ob bok japonskim in izraelskim dosežkom.

Opisujemo strukturo nanocevk MoS₂, in ponujamo možne razlage novosti, ki jih tvorbe te vrste prinašajo v novo geometrijsko pojmovanje kemijskih procesov. Skušamo predvideti prihodnje smeri razvoja te obetavne tehnologije, ko poznamo že nad petdeset anorganskih spojin, ki tvorijo nanocevke.

Nanotubes (at tenth anniversary of MoS₂ nanotube synthesis in Ljubljana)

ABSTRACT

The contemporary Ljubljane discovery of the special sort of monocystal MoS₂ nanotubes was connected with the older traditions of the molybdenum and tungsten manufacturing, and most of all with Hacquet's observation of the tube-like crystal structures.

Hacquet's frostwork research was a part of the numerous small advancements in science published from more or less personal letters that connected the central European researchers to a kind of an old world web. Hacquet performed his research simply on the window of his study. He measured with a barometer, thermometer, and microscope. He pioneered the use of microscope in crystallography by combining his crystallographic experiences with many years of the flora observation. The result was quite modern description of the ice-ferns crystal growth.

Hacquet's crystallography influenced later purchases of scientific instruments in Ljubljana and modern research of crystals that eventually lead to the modern anorganic nanotubes discovery in Ljubljana.

The Ljubljane invention of dr. Remškar went through a hard times up to the lime-light, *Per Astera Ad Astra*. The support from Switzerland should be considered decisive as Swiss traditionally for a century and more supported the female scientists from Slavic countries. The success of the Ljubljane researchers could be compared with the achievements of Japanese and Israeli researches in the field of nanotubes.

The structure of MoS₂ nanotubes is described with a possible explanation of the novelty they bring into the new geometrical approach to chemistry. We try to predict the future development of that promising technology.

1 UVOD

Vsako veliko odkritje skriva svojo majhno predzgodovino. Enako je s prvimi anorganskimi nanocevkami, ki so jih pred desetletjem sestavili v Ljubljani. Podobno kot so nanocevke rasle 22 dni v laboratorijih Odseka za fiziko trdne snovi Instituta "Jožef Stefan", ki ga vodi akademik prof. dr. Robert Blinc, se je znanje, potrebno za njihov izum, kopičilo na Kranjskem dolgi dve stoletji. Zgodbo začnemo s Hacquetovimi pionirskimi mikroskopirani kristalnih struktur plesni konec leta 1776 na prostorih današnje ljubljanske tržnice na Vodnikovem trgu, kjer je do potresa stalo poslopje liceja.

2 KRISTALNE CEVKE LJUBLJANSKEGA PROFESORJA HACQUETA

Naravoslovec Hacquet je v Ljubljani raziskoval plesni. Pozneje je na univerzi v Lvivu (Lvov, Lemberg) prepoznal podobne oblike v očitno neživih ledenih rožah.¹ Rože je opazoval iz svoje delovne sobe poldrugo leto po prihodu iz Ljubljane na univerzo v Lviv. Nabirale so se na dvojnem oknu, širokem 60 cm, ki je gledalo v smer sever-severovzhod.

Hacquet je potožil, da številna opazovanja ledu še niso prepričljivo pojasnila različnih kristalnih oblik. Med prevladujočimi šestkotnimi oblikami je skozi mikroskop opazil še prizme in piramide s štirimi ali šestimi ploskvami. Na Linnéjev način jih je razvrščal po oblikah osnovnih ploskev kristalov. Urejene strukture so se prepletale s kopicami razčlenjenih stebrov in votlih cevi.² Te cevi so bile za Hacquetov čas izjemno majhne, čeprav več tisočkrat širše od sodobnih nanocevk. Časi se spreminjajo in z njimi dojemanje in opazljivost najmanjših razdalj.

Hacquet je zavrnil možnost, da bi soli rastlinskih baz lahko vplivale na tvorbo ledu. Ob novem letu

¹ Hacquet, 1790, 27

² Magazin für das Neueste aus der Physik und Naturgeschichte. 3/3: 34; Hacquet, 1790, 20

1789 se je grel v delovni sobi, zunaj pa je bril severni veter pri temperaturi od $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z barometrom debeline 4 mm, polnim idrijskega živega srebra, je v zavetrju izmeril tlak 0,94 bar. Dolžine je zapisoval v laktih (vatlih), ki so merili po 114,3 cm. Manjše razdalje je meril v colah ("). Cola je vsebovala 12 linij (""), dolgih po 26,33 mm. Temperaturo je zapisoval v stopinjah Francoza Renéja Antoina Ferchaulta de Réaumurja (* 1683; † 1757) tako kot večina tedanjih raziskovalcev; med njimi Gregor Schöttl pri meteoroloških meritvah, objavljenih leta 1776 v Ljubljani, in Gabrijel Gruber desetletje pozneje.

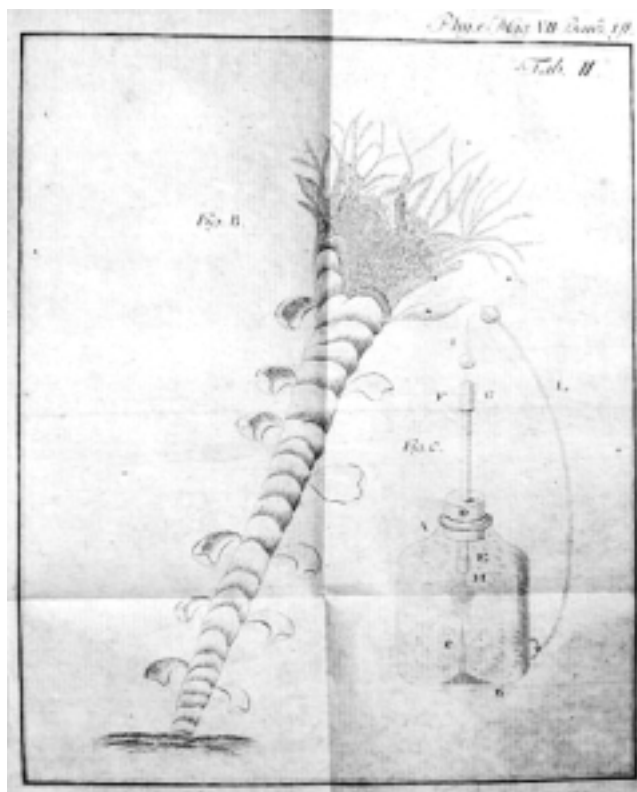
Hacquet je prerisal oblike ledenih rož s svojega okna. Pozorno je opazoval nastajanje dolgih igel iz kristalov ledu. Primerjal jih je s skicami matematika Giovannija Francesca Melchiorja Castellona (* 1708; † 1791), rektorja univerze v Utrechtu, ki je bil leta 1751 izbran v matematični razred berlinske akademije.

Februarja so se ledene rože na Hacquetovem oknu močno spremenile. Ob straneh so razvile simetrične, živim bitjem podobne oblike. Na podoben način sodobni raziskovalci opisujejo svoja opazovanja rasti nanocevk.

Na zgornjem robu ledene rože je Hacquet opazil odprto cev z obroči, podobnimi vzmeti. Številne pore



Slika 1: Hacquetova skica ledenih rož (Hacquet, 1790, fig. A, Tab I)



Slika 2: Hacquetova skica razvejenih, v cevi združenih ledenih rož na oknu (Hacquet, 1790, fig. B, Tab II)

v roži so ga spominjala na luknjičaste morske polipe. Dne 7. 6. 1676 so podobne oblike opazili na zrnih toče v Altdorfu.³

Hacquet je v ledenih rožah prepoznava vse tri kraljestva narave: živali, rastline in kristale. Razvejeni led ga je spominjal na drevesa. Podobne ideje je že dve desetletji razvijal doktor medicine Friedrich Casimir Medicus (* 1736; † 1809). Bil je pomemben zagovornik vitalizma, saj je leta 1775 prvi uporabil pojem življenjske sile. Leta 1764 je postal garnizijski zdravnik v Mannheimu in član tamkajšnje akademije znanosti. Štiri leta pozneje je opisal zgradbo kamenega oglja, ki jo je Hacquet primerjal s svojimi ledenimi rožami.

Hacquet je uporabil raziskovanja ledenih rož Johanna Gottlieba Gleditscha (* 1714; † 1786), grofa Georgeseta Louisa Leclerca de Buffona (* 1707; † 1788), zdravnika Jeana F. Reynierja (* 1730) iz mesta Lausanne ob Ženevskem jezeru, ki se bo v naši pripovedi pojavilo še večkrat, in Hamburžana Johanna Heinricha Müllerja (* 1671; † 1731), profesorja matematike in fizike na univerzi Altdorf. Hacquetov prijatelj Andreas Sigismund Marggraf (Marggraff, * 1709; † 1782) je ledene rože uvrstil v "kraljestvo kamnin z rastlinskimi oblikami". Leta 1738 ga je kralj Friderik Wilhelm I. (* 1688; † 1740) imenoval za berlinskega akademika. Po šestnajstih letih je napre-

³ Hacquet, 1790, 25

doval v predstojnika akademskega kemijskega laboratorija in končno leta 1760 postal direktor fizikalnega razreda akademije. Leta 1747 je z uporabo mikroskopa razvil postopek za pridobivanja sladkorja iz sladkorne pese. To je bila verjetno prva kemijska identifikacija z mikroskopom,⁴ ki je kmalu postal osnovno orodje Hacquetovih raziskav.

Hacquet je o ledenih rožah pisal uredniku Johanu Heinrichu Voigtu (* 1751; † 1823), ki je pismo dopolnil s svojimi opazovanji. Leta 1774 je Voigt začel poučevati gimnazijce v Gothi, kjer je izdajal astronomski del dvornega koledarja. Med letoma 1786 in 1799 je prevzel urejevanje Revije za novosti iz fizike in naravoslovja po umrlem Ludwigu Christianu Lichtenbergu (* 1742; † 1799). Leta 1789 je Voigt doktoriral iz filozofije na univerzi v Jeni in tam prevzel katedro za matematiko, čez trinajst let tudi za fiziko. Po letu 1797 je v Jeni objavil dvanajst zvezkov Revije o najnovejših raziskovanjih narave. Pisal je razprave o matematiki, ognju, zraku, elektriki, magnetizmu, optiki, kometih in zgodovini koledarja. Med svoje prijatelje je štel Hacqueta ter brate Gabrijela in Tobijo Gruberja; zato je objavljaj in ocenjeval njihova dela.

Hacquet je bral zanimive opise ledenih rož v francoskih revijah. Dne 13. 7. 1788 je pozornost vzbudila toča v St. Mauritzu, tri francoske milje vzhodno od Pariza. Zrna stožčastih oblik s premeri 79 mm in višinami 6,6 mm so sestavljali kristali v obliki oktaedrov in piramid.

3 MOLIBDEN IN VOLFRAM V LJUBLJANI

V Hacquetovem času so naziv molibden komajda začeli uporabljati za posebno kovino. Molibdena je v naravi malo v čisti obliki, zato ga pred dvesto leti še niso razlikovali od grafitu in podobnih rudnin. Po Scheelovem nasvetu je Peter Jacob Hjelm (* 1746; † 1813) leta 1781 v Stockholmu uporabil postopek, podoben Gahnovi izolaciji mangana. Tako se mu je posrečilo izločiti dotlej še neznano kovino, molibden, kot je Šved Karl Wilhelm Scheele (* 1742; † 1786) veselo pisal Hjelmu dne 16. 11. 1781. Seveda prvi molibden ni bil posebno čist, boljšega je dobil šele Berzelius.⁵

Kmalu po Hjelmovem uspehu je leta 1783 Španec Don Fausto d'Elhuyar (1755; † 1833) odkril volfram. Novi kovini molibden in volfram so kmalu nabavili za ljubljansko licejsko zbirko, tako da jo je profesor Kersnik v svojem kabinetu popisal že leta 1811.

4 KRISTALNE SIMETRIJE LJUBLJANSKEGA PROFESORJA SCHULZA PL. STRASSNITZKEGA

Schulz pl. Strassnitzki je bil najpomembnejši ljubljanski profesor matematike pred dvajsetim stoletjem. Tik pred prihodom v Ljubljano je leta 1827 na Dunaju objavil knjižico o pravokotnem trikotniku in tristrani piramidi kot uvod v svoje kristalografske študije. Delo je posvetil Andreasu Josephu baronu Stiftu, v razpravi pa se je skliceval predvsem na Lagrangeove Analitične rešitve problemov tristrane piramide (1783). Na prvih 28 straneh je Schulz v prvem delu podal najprej zgodovinsko ozadje preučevanje trikotnikov od Talesa do Eulerja.⁶ V drugem delu o tristrani piramidi na straneh 31–100 se je Schulz skliceval na Crellejevo (1821) berlinsko Zbirko matematičnih izrekov in opazk.⁷ Schulz je z upoštevanjem dotedanjih ugotovitev o trikotniku preračunaval enačbe za težišče piramide, za piramidi očrtano kroglo in za koordinate težišča piramide.⁸ Schulzova knjižica je bila razširjeni ponatis dveh razprav, ki ju je istočasno objavil v Baumgartnerjevi in Ettingshausnovi dunajski reviji.

Karol (Leopold) Schulz Edler pl. Strassnitzki (Straszinski, Strasznicki, * 31. 3. 1803 Krakov; † 9. 6. 1852 Bad Böslau pri Dunaju) je bil profesor matematike v Ljubljani med letoma 1827 in 1834. V času službovanja v Ljubljani je Schulz objavil pet knjig in prav toliko pomembnejših znanstvenih razprav o kristalografiji in matematiki; po odhodu iz Ljubljane je kljub prezgodnji smrti objavil še enajst knjig. Njegova najboljša študenta sta bila Franc Močnik in Mihael Peternel. Pred reformo je Schulz predaval po sedem ur matematike na teden v nemškem jeziku po Appeltauerjevem učbeniku teoretične matematike, ki so ga uporabljali še drugod po monarhiji, med drugim na univerzah v Schulzovi rodni Galiciji in v Olomucu, kjer je pozneje predaval Schulzov učenec Močnik.

Schulzov oče Anton je bil prvi okrožni komisar galicijskih dežel, mati Karolina pa mu je umrla že kot osemletnemu fantiču. Skupaj z bratom Jožefom sta zato odšla na Dunaj, kjer je zanju skrbel očetov oče Leopold Ludwig, profesor političnih ved, politološki pisatelj, okrožni glavar in gubernijski svetnik. Žal je ded umrl po dolgi bolezni že dobri dve leti po sprejemu fantov v oskrbo; vsekakor je na vnuka zapustil krepak vtis. Karl Schulz je končal gimnazijo kot najboljši; v zadnjem letniku je učitelju povedal, da bi rad postal matematik in učitelj po dedovem vzoru. Na dunajski triletni filozofski fakulteti so tedaj imeli kolegij matematike in astronomije s profesorji Ettingshausnom, Littrowom, nekdanjim ljubljanskim

⁴ Tišler, 2003, 73

⁵ Diogenov, 1960, 169

⁶ Schulz, 1827, 5

⁷ Schulz, 1827, 52

⁸ Schulz, 1827, 100

profesorjem dr. Jožefom Jenkom in filozofom Remboldom. Med Schultzovimi sošolci na visoki šoli sta bila poznejši profesor, ministrski svetnik, filozof in reformator šol dr. Franz Exner (1802–1853) ter pesnik J. B. Seidl. F. Exner je pozneje na praški gimnaziji poučeval tudi Josefa Loschmidta. Loschmidtov naslednik pri vodenju dunajskega fizikalnega instituta je leta 1891 postal Exnerjev sin, kristalograf Franz Serafin Exner (1849–1926).⁹

Schulz je bil seveda najboljši v matematiki med skoraj tristotimi sošolci. Dne 22. 3. 1823 je Jožef Jenko iz Kranja priredil letno disputacijo, kjer je Schulz uspešno branil več matematičnih tez. Jenko je sprva poučeval matematiko na Ljubljanskih centralnih šolah, vendar je dne 14. 6. 1810 podal ostavko v korist Kersnika in odšel na univerzo v Gradec. Tam je po umrlem Jeschowskyju dne 29. 4. 1814 prevzel predavanja matematike, dne 24. 11. 1814 pa še predavanja tehnologije na Joanneumu. 13. 12. 1819 je Jenko odšel na dunajsko univerzo,¹⁰ kjer je postal najboljši prijatelj Jerneja Kopitarja.

Zgodovino je Schulz poslušal pri profesorju Wikoschu. Z dekretom deželne vlade z dne 17. 1. 1823 št. 691 je Schulz dobil matematično štipendijo 300 fl, obenem pa je postal adjunkt pri profesorjih Baumgartnerju, Jenku in Ettingshausnu po aktu št. 43.605, izdanem dne 13. 9. 1824. Dne 9. 11. 1824 je

Schulz postal suplent za matematiko in fiziko, njegov brat Jožef pa je doktoriral iz prava in postal finančni svetnik.

Leta 1827 je dobil Karl Schulz istočasno ponudbo z licejev v Ljubljani in v Salzburgu. Vendar so na katedro v Salzburg raje povabili tamkajšnjega asistenta Adama Burga, Schulz pa je prišel v Ljubljano dne 13. 6. 1827. Profesor Jenko mu je mestece ob Ljubljani gotovo prijazno opisal. Prva tri leta je bil Schulz ljubljanski adjunkt in suplent, nato pa profesor.¹¹ Littrow je potrdil učni načrt mladega Schulza in ga je zelo pohvalil; tako so Schulzova predavanja odobrili z najvišjim dekretom dne 24. 1. 1829. Schulzova matematična predavanja v Ljubljani je visoko ocenil njegov učenec, poznejši šolski nadzornik Močnik v pismu z dne 28. 10. 1853. Močniku so bile posebej všeč Schulzove šale med predavanji; v poletnih mesecih je Schulz študente vabil celo na domače proslave. Leta 1830 se je Schulz kot ljubljanski profesor poročil s Sofijo Selinger. Starejši sin Johann je postal ministrski tajnik v kmetijskem ministrstvu, mlajši Franz Leopold sekcijski svetovalec na notranjem ministrstvu, tretji sin Friderik pa je bil inženir na zahodni železnici. Kljub razmeroma kratkemu bivanju v beli Ljubljani se je Schulz pl. Strassnitzki povsem prilagodil našim lokalnim razmeram in se celo včlanil v Kranjsko kmetijsko družbo. Stanoval je v Ljubljani na Poljanah (Polan) št. 23.



Slika 3: Ljubljanski kristalograf, matematik in astronom Schulz pl. Strassnitzki (Huber, Karl. 1879. *Schulz pl. Strassnitzki. Ein Lehrerleben aus österreichs Sturm-und-Drang Zeit*. Wien und Leipzig: Julius Klinkhardt (NUK-36951))

⁹ Stiller, 1989, 48, 67

¹⁰ Krones, 1886, 137, 290

¹¹ Schematismus Laibacher Gouvernements Königreichen Illyrie für das Jahr 1834, stran 155



Slika 4: Naslovnica Schulzove ljubljanske razprave o poliedrih (Schulz pl. Strassnitzki, Karol. 1835. Beiträge zur Discussion des Eulerschen Lehrsatzes von Polyëdern in Beziehung auf die neulich bemerkten Ausnahmen desselben. *Journal für die reine und angewandte Mathematik* (Berlin, ur. A.L. Crelle). 14/1: 83).

Podobno kot Močnik je Schulzova predavanja hvalil še tedanji guverner Ilirije baron Schmidburg v pismu študijski dvorni komisiji z dne 11. 8. 1832 po aktu št. 3958. Schulz je izredno predaval dveletni tečaj višje matematike in enoletni tečaj poljudne astronomije med letoma 1829 in 1834; predmeta sta po učnem načrtu iz leta 1824 spadala med neobvezne predmete na univerzi. Schulzovo poljudno astronomijo so poleg številnih študentov iz vseh razredov poslušali še različni meščani, starejši ljudje, žene in dekleta.

V rokopisu o Platonovih krogih je Pirančan Giuseppe Tartini malo pred smrtjo svojo glasbo povezal s štirimi pravilnimi liki, med njimi predvsem s Platonovim pentagonom. Upošteval je tri Platonove principe: naravo celote, naravo različnosti in substanco.¹² Raziskovanje pravilnih likov je tudi Schulza zvrabilo v tedanjo novo znanost, kristalografijo. Leta 1835 je Schulz kot ljubljanski licejski profesor v eni vodilnih matematičnih revij sodeloval v razpravi o izjemah pri Eulerjevem izreku o poliedrih. Izrek je odkril že Descartes, po njem pa ga je opisal Leibniz. Vendar ga je šele Euler leta 1750 in 1752 pojasnil v sodobni obliki:¹³

¹² Tartini, 1977, 1, 8, 11, 70, 94, 161, 277, 279, 309, 385, 399, 439, 443

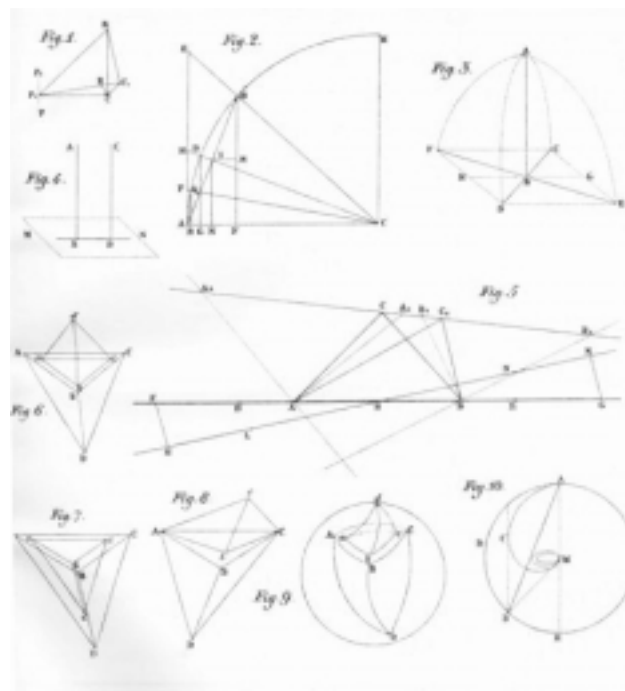
¹³ Euler, pismo Goldbachu leta 1750; Euler, 1758, 109-140; Cantor, 1901, 3: 556

¹⁴ Schulz, 1835, 87

¹⁵ Schulz, 1835, 85

¹⁶ Abbé René Just Haüy (* 1743, † 1822)

¹⁷ Eckert, Schubert, Torkar, 1992, 21; Senchal, 1995, 13; Rezanov, 1988, 30; Hauptman, 1989, 24



Slika 5: Slike iz Schulzove ljubljanske razprave o poliedrih (Schulz pl. Strassnitzki, Karol. 1835. Beiträge zur Discussion des Eulerschen Lehrsatzes von Polyëdern in Beziehung auf die neulich bemerkten Ausnahmen desselben. *Journal für die reine und angewandte Mathematik* (Berlin, ur. A.L. Crelle). 14/1: 381 (Tabla I, slike 6-9)).

Število kotov poliedra + število stranic = število robov + 2

Schulz je v Ljubljani septembra 1832 dokazal, da Eulerjev izrek drži za vsa geometrijsko enostavna telesa. Odgovoril je na Hesselov opis premaknjenih ali podaljšanih zapletenejših teles, za katere Eulerjev izrek ni veljal.¹⁴ Končno je Schulz izpeljal še Eulerjev izrek iz splošnejšega Cauchyjevoga.¹⁵ Schulzova razprava je bila krona večletnih polemik o kristalografiji in poliedrih v Crellovi berlinski reviji, ki so se začele z anonimnimi objavami leta 1828. Schulz in Hessel sta nadaljevala zgodnja raziskovanja kristalnih simetrije, ki jih je Haüy¹⁶ začel v Parizu leta 1784.

William Hyde Wollaston (* 1766; † 1828) leta 1809 in Romé de l'Isle sta izumila kontaktni optični goniometer na odboj za natančno ugotavljanje kotov v kristalu,¹⁷ s tem je bila rojena znanost kristalografije, v kateri so raziskovalci ugotavljali povezavo kotov med ploskvami s kemijsko sestavo kristala. Na ljubljanskem liceju je Kersnik leta 1845 popisal dva Baumgartnerjeva ročna goniometra na odboj; prvega so nabavili za ceno 33 fl 60 kr. Goniometer je izpopolnil Britanec H. Miller (* 1801, † 1880) leta 1874, Bobinet

pa mu je dodal še daljnogled za podrobnejša opazovanja najmanjših kristalov.

F. A. Breihaupt (* 1791, † 1873) je leta 1849 s teorijo parageneze spremenil Haüyjevo pretirano trditve, da ima vsaka kemijska snov le eno kristalno strukturo. Breihauptovo teorijo je leta 1852 podprl G. Rose (* 1798, † 1873) v smeri sistematičnega razvrščanja mineralov, utemeljenega le na kemiji in kristalografiji. Haüyjevo povezovanje kristalografije z geometrijo je nadaljeval pariški profesor fizike Bravais¹⁸, ki je opisal matematično natančno urejenost molekul kristalov in leta 1850 dokazal, da je možnih le 14 različnih kristalnih mrež. Bravais je bil mornariški oficir, botanik, mineralog, raziskovalec in še kaj. Njegove razprave je pariški akademiji predstavljal Cauchy. Tudi eden najpomembnejših kristalografov naslednje generacije Rus Evgraf Stepanovič von Fedorov je bil oficir. Fedorovo teorijo o 230 grupah na osnovi Galoisove teorije je leta 1891 neodvisno objavil še Fedorovov poznejši prijatelj židovskega rodu Arthur Moritz Schoenflies (* 17. 4. 1853 Landsberg (Gorzów), † 27. 5. 1928) pod vplivom Felixa Kleina. Fedorov je raziskoval tudi rast kristalov.

Temelje sodobne kristalografije je po Bravaisu razvil E. Mallard leta 1874, L. Sohncke pa je teorijo predstavil v svoji disertaciji leta 1879 s petinšestdesetimi pravnimi kristalnimi mrežami za pojasnitev stopnje simetrije. Bravaisove trditve o natančni urejenosti molekul kristalov so s pridom uporabili pri preučevanju sipanja rentgenskih žarkov na kristalih v 20. stoletju. Seveda je trajalo več desetletij, preden so praktični kristalografi sprejeli Galoisovo matematično teorijo grup kot osnovo svoje vede.¹⁹

Schulzovo zanimanje za kristalografijo v kranjski prestolnici nikakor ni bilo slučajno. Kranjci so sledili razvoju novih materialov v habsburški monarhiji, kjer je med drugim Jacob leta 1857 kot prvi v svetu pridobil volframovo jeklo, vitez Lambert Pantz (* 22. 8. 1835 Tržič; † 3. 1. 1895 Fieberbrunn na Tirolskem) pa je kot tehniški ravnatelj Kranjske industrijske družbe v javniškem plavžu izdelal 37-odstotni feromangan, kar je bilo prvovrstno presenečenje v tedanjem svetu tehnike. Scheele je odkril mangan leta 1774, bogato manganovo rudo pa so sto let pozneje, leta 1872, odkrili na Begunjščici. Jesenicam je bila priznana čast izuma prvega postopka za pridobivanje feromangana, javniški feromangan pa je na Dunajski svetovni razstavi leta 1873 dobil zlato medaljo kot najboljši in najbogatejši. Priznanje v obliki diplome je dobil še na mednarodni razstavi v Philadelphiji ob stoletnici ZDA 27. 9. 1876.²⁰ Uporaba mangana, molibdena in volfra-

ma na Kranjskem tako traja že dve stoletji, čeprav sta sprva zbujala zanimanje le zaradi visokega tališča, dokler niso pred desetletji začeli molibden v večji meri uporabljati v industriji jekla.

5 MOLIBDEN IN VOLFRAM V ZGODNJI VAKUUMSKI TEHNIKI

Zaradi visokega vrelišča sta molibden in volfram hitro našla uporabo v vakuumski tehniki. Langmuir je razvil metodo raziskovanja razelektritve v plinih s tanko nabito sondo, izdelano iz kovin z visokim tališčem, kot sta volfram ali molibden. Dovolj drobna sonda ni zaznavno spreminjala porazdelitev napetosti v plazmi.

Poznejši zagrebški župan Franjo Hanaman (* 1878 Denovac v kotaru Županja, † 1941) je aprila 1903 skupaj z dr. Aleksandrom Justom patentiral volframove žarnice v Nemčiji. Bile so varčnejše od ogljikovih, vendar žal dokaj krhke. Proizvodnja se je začela leta 1909 in je kmalu pokazala prednosti volframa pred osramom.

Med 9. 3. 1931 in 7. 4. 1931 je Ruska sestavil prvi elektronski mikroskop s povečavo $3,6 \times 4,8$. Vendar so celo mreže iz molibdena ali platine hitro zgorele v curku elektronov, zato so se raziskovalci sprva izogibali izrazu "elektronski mikroskop". Mnogi raziskovalci (upravičeno) niso verjeli v bodočnost takšne naprave. Manjša valovna dolžina elektronov je povečevala ločljivost naprave, vendar je obenem stopnjevala energijo elektronov, ki so uničevali opazovani vzorec.

Danes molibden množično uporabljamo predvsem v obliki MoS_2 za razžvepljevanje nafte, v mazivih, sončnih celicah, fotokopirnih napravah in baterijah.

6 LJUBLJANSKE NANOCEVKE

Plastne kristale dihalogenidov mobildena in drugih prehodnih kovin je prof. dr. Velibor Marinković nad tri desetletja raziskoval v Laboratoriju za elektronsko mikroskopijo IJS, veliko odkritje pa se je posrečilo njegovi doktorantki Maji Remškar. Raziskovala je anorganske nanocevke, ki jih je ob tehnični pomoči Zore Škraba pred desetimi leti prvič sintetizirala na Institutu "Jožef Stefan".

Zaradi velike pozornosti, ki so jo vzbujale ogljikove nanocevke, so bile anorganske nanocevke iz MoS_2 in WS_2 kar nekako odrinjene v stran, čeravno jih je Reshef Tenne z Weizmannovega inštituta v Izraelu odkril že leta 1992, le nekaj mesecev po Iijimajevih ogljikovih "ceveh podobnih iglam".

¹⁸ Auguste Bravais (* 1811, † 1863 Senechal, 1995, 17, 19)

¹⁹ Klein, 1989, 381

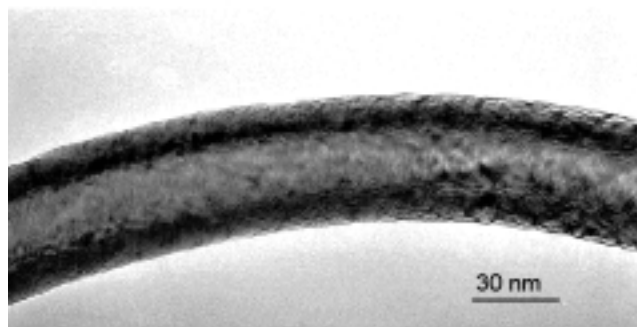
²⁰ Lačen Benedičič, 1999, 76–77

Sumio Iijima (* 2. 5. 1939) je študiral v Tokiu in Sendaiju. Med letoma 1970 in 1982 je raziskoval kristalne snovi z visokoločljivimi elektronskimi mikroskopi državne univerze v Arizoni, vmes pa je leta 1979 obiskal univerzo Cambridge. Po vrnitvi na domači otok je do leta 1987 delal pri japonskem podjetju za razvoj raziskovanja, nato pa pri NEC-u v Tsukubi blizu Tokia, kar od leta 1999 usklajuje s predavanji na univerzi Meijo. Po objavi odkritja nanocevke 7. 11. 1991 je potreboval ducat let, da je svoj izum začel tržiti pri zaslonih prenosnih računalnikov, lahki teniški opremljeni in vezjih računalniških komponent.

Dr. Maja Remškar je cevke pripravila na drugačen način kot Tenne. Prvič je kristale MoS_2 opazovala na Institutu "Jožef Stefan" leta 1995 in takoj zaznala njihove posebnosti. Ugotovila je, da se uklonska slika na koncih iglic MoS_2 razlikuje od slike s središčnih delov nanocevke. Igljice so imele kar nekaj mikrometrov premera, vendar so bile prepustne za stari presevani elektronski mikroskop Philips 300 pri 100 keV, ki ga je imela na razpolago. Uklonska slika se ni spreminjala med vrtenjem iglic MoS_2 okoli osi, kar je pričalo o zavidanja vredni simetriji nenavadnih votlih cev. Novo odkritje se je kazalo na ljubljanskem obzorju, čeravno naše raziskovalke sprva še niso poznale Tennejevih dosežkov. Prav to pa jim je dajalo veliko prednost, saj bi sicer nanocevke v Ljubljani ne sintetizirali na samosvoj način, ki ga Izraelci niso ne pričakovali ne predvideli. Ljubljanske nanocevke so bile občutno večje od Tennejevih, saj so imele do 20 μm premera in so bile dolge več milimetrov. Dišalo je po nečem novem, še neodkritem.

Reshef Tenne (l. 1944) je bil rojen v Izraelu, ki je prav tedaj nastajal v pričakovanih dokončnega poraza izvajalcev holokausta. Diplomsko, magistrsko in doktorat je dobil na Židovski univerzi v Jeruzalemu kombinirajoč študij iz fizike in kemije. Po treh študijskih letih v Švici se je zaposlil v Weizmannovem inštitutu v Rehovtu v Izraelu, kjer je leta 1995 postal redni profesor. Poleti 1991 je gostoval na Tokijski univerzi in tam poslušal predavanje pet let starejšega Iijime o novem odkritju ogljikovih nanocev. Reshefu so takoj padle v oči posebnosti ogljika, ki se je v nanocevkah vedel podobno anorganskim snovem. Po vrnitvi domov se je posvetoval s sodelavci in po nekaj mesecih že poročal o prvih uspehih z anorganskimi nanocevkami. Sprva nikakor še ni mislil na prodajo in industrijsko uporabo svojih izumov na japonski način, saj so ga predvsem navduševale izredne lastnosti nanocev, katerih lastnosti lahko zaznavno predugačimo že z majhnimi spremembami premera in vijačnosti cev. Lastnost je primerljiva z drugimi, danes priljubljenimi materiali, denimo z barvitimi spremembami tekočih kristalov ob majhnem naraščanju temperature ali pa s spremembami kristalnih struktur inkomenzurabilnih snovi ob faznih prehodih, raztegnjenih na široko temperaturno območje. Kmalu je Reshef ugotovil prednosti svojih anorganskih cev pred Iijimovimi ob uporabah pri visokih temperaturah, tlakih in obtežitvah. Kljub temu pa imajo danes ogljikove nanocevke še vedno velike prednosti na trgu: kdor prvi pride, pač prvi melje.

Dr. Maja Remškar je prav tedaj začela podoktorsko raziskovanje na Zvezni politehniko v mestu Lausanne



Slika 6: Visokonapetostne kepaste napake in luščenje tanke plasti površine nanocevke, nastale zaradi dodatnega tlaka ob njenem upogibanju (foto: Maja Remškar)

(Švica). Tam je imela na razpolago odlične naprave za elektronsko mikroskopijo v duhu tradicij mikroskopiranja Hacquetovega lausanskega sodobnika Reynierja. Profesor Francis Levy ji je omogočil nadaljevanje raziskovanj neorganskih nanocev. Levy ni le zaslutil velikih možnosti novega odkritja, temveč je znal mlado raziskovalko ob enem še vsestransko podpreti. Švicarski akademski krogi so bili od nekdaj izredno gostoljubni do slovanskih znanstvenic in tudi Maji se je nasmehnila sreča. Odtlej si vsako leto privoščiti nekaj skrbno načrtovanih tednov raziskovanj v Lausannu, kjer na prvovrstnih napravah preizkusi doma razvite ideje.

Ljubljanski postopek je ponujal popolnejšo kristalno strukturo od izraelskih dosežkov ob boljšem razumevanju strukturnih lastnosti novih nanomaterialov. Za svoj prispevek o novih nanocevkah $\text{MoS}_{2-x}\text{I}_y$ v reviji *Science* je dr. Maja Remškar leta 2001 dobila Zoisovo priznanje skupaj z dr. Alešem Mrzelom iz skupine prof. dr. D. Mihailovića. Seveda so Majina odkritja v svetu zelo odmevna. Leta 2004 je napisala



Slika 7: Prve anorganske nanocevke v Ljubljani: par nanocev WS_2 raste iz notranjosti mikrocevi. Ožja cev s premerom 18 nm se dovolj enakomerno ovija okoli debelejšje cevke premera 40 nm. Druženje obeh cev lahko razložimo s tvorbo vmesnih ploskev med kristalnima mrežama obeh cev. Stik med cevkami je možen le v točkah, kjer sta urejenost in orientacija sten skladna s prostorsko grupo $P63/mmc$ (foto: Maja Remškar).

edini slovenski prispevek v prestižno enciklopedijo o nanoznanosti in nanotehnologiji, ki jo izdaja mednarodna založba *Marcel Dekker, Inc.* Slovenijo je prepoznavno narisala na svetovni zemljevid dosežkov sodobnih nanotehnologij, istega leta pa tudi pregledni članek na povabilo najpomembnejše revije na področju novih materialov *Advanced Materials*.

Nanocevke MoS_2 in WS_2 so Maja in sodelavci sintetizirali v običajni kemični transportni reakciji, kot jo navadno uporabljamo za rast dihalogenih plastovitih kristalov. Žlahtne kovine so dodali žveplu, molibdenu ali volframu v razmerju 0,5 % za sintezo začetnega materiala pred začetkom transportne reakcije. Reakcija je tekla 22 dni pri temperaturi 1060 K v izpraznjeni silicijevi ampuli, izčrpani do podtlaka stotine paskala. Temperaturni gradient 5,6 K/cm v dobro izolirani ampuli je bil razmeroma majhen in je pomembno vplival na rast nanocevk.

Anorganske cevke ne zdržijo visokih tlakov, zato pa se s prepletjenostjo svojih vlaken močno upirajo silam natezanja. Cevi imajo izredno visoko razmerje med površino in maso, prav tako pa med prostornino in maso; oboje obeta koristno uporabo v industriji. Žal obeh razmerij še ne znamo natančno meriti: že sami po sebi sta namreč nestandardni, problem meritve pa dodatno zapletajo izredno majhne dimenzije vzorcev.

Razdalja med središči dobljenih približno enako debelih cevk MoS_2 je 0,96 nm in je tako primerljiva z najmanjšimi nanocevkami iz ogljika. Te nanocevke rastejo v snopih z značilnimi premeri pol mikrometra, v dolžino pa segajo več deset mikrometrov pod vplivom katalizatorja C_{60} . Kataliza je v teh ozkih razmerah še dodatno zapleten pojav in pravega modela zanjo še nimamo. Tudi sočasna rast drugih spojin iz družine Mo-S-I dodatno zapleta razumevanje struktur. Stene nanocevk $\text{MoS}_{2-x}\text{I}_y$ so zgrajene iz ene same plasti MoS_2 .²¹ Tako je v Ljubljani nastala prva enoplastna nanocevka anorganske spojine in z njo prvi molekularni kristal, zgrajen iz nanocevk.

Rast ljubljanskih nanocevk je tako podobna tisočkrat večjim Hacquetovim rožam; le razdalje so tisočkrat manjše. Namesto Hacquetovega mikroskopa je dr. Maja Remškar seveda morala uporabiti visokoločljivostni presevalni mikroskop.

Večje nanocevke MoS_2 in WS_2 so strukturno boljše raziskane. Še posebno zanimiva je vgrajena napetost v stenah cevk, ki je ocenjena na 4 GPa. Vsota prožnostne energije po posamezni primitivni celici kristala je v nanocevkah večja kot v večjih mikrocevkah, kjer se elastična energija porazdeli po večjem številu molekul in se ne relaksira. Kopičenje plasti molekul je pri nanocevkah premera do 200 nm

drugačno kot pri deset- in večkrat debelejših ceveh. Medtem ko mikrocevke rastejo posamič, nanocevke pogosto tvorijo vrvi in rastejo po več deset skupaj do dolžine nekaj milimetrov. Pri nanocevkah se posamezni primerki zlivajo, medtem ko gozd cevk raste s posamičnimi cevkami-drevesi, med seboj ločenimi pod zelo majhnimi koti. Nestabilnost rasti tankih plasti molekul MoS_2 v ploščato oblikovanih kristalih pri navadnih razmerah nanocevkam obenem omogoča rast v izjemno dolge votle strukture, ki bi gotovo navdušile celo starega Hacqueta. Seveda Hacquet s svojim mikroskopom ne bi mogel razločiti nanocevk.

Dodajanje zlata ali srebra v zmes prepreči spiralnost, ki jo sicer kažejo nanocevke iz čistega MoS_2 . Stene cevk sestavljajo koaksialni valji. Žlahtne kovine se ne vežejo v notranjosti nanocevk, kjer za atome žlahtne kovine ni prostora, saj je tam razdalja med plastmi molekul MoS_2 zmanjšana zaradi večjega notranjega tlaka. Prevladuje rast plasti za plastjo molekul. Žlahtne kovine so v plasteh neenakomerno razporejene, ker jih v notranjosti nanocevk praktično ni.

Vedno več sodobnih raziskovalcev raziskuje mehanske, fizikalne in katalitične značilnosti anorganskih cevk MoS_2 . Na Institutu "Jožef Stefan" raziskuje organske nanocevke še močna skupina dr. Dragana Mihailovića, dr. Danila Suvorova in dr. Denisa Arčona.

Izraelci so objavili že prva teorijska izračunavanja z zmogljivimi računalniki; eksperimentalnemu delu so nakazali nove dimenzije s koristnimi napotki.²² Že dr. Maja Remškar je napovedala da gre pri anorganskih nanocevkah za rast novih spojin, stabilnih le v valjasti geometriji. Pojem kristala, razvitega v Hacquetovi dobi, se prav danes hitro spreminja ob preučevanju novih simetrij in še posebno kvazikristalov in nanocevk, ki jih Hacquetovi sodobniki nikakor niso pričakovali. Res je bil opis pravilnosti kristalov že takoj sprva nekoliko prisiljen, saj so vzporedno odkrivali tekoče kristale in druge oblike, ki nikoli niso bile popolnoma skladne s sistematičnim razvrščanjem "navadnih" kristalov. Kljub temu se je opis idealne kristalne mreže Schulza in sodobnikov obdržal do danes, ko očitno kar kliče po spremembah. Zdi se, da idealnih pravilnih struktur v naravi ni, tako kot jih ni v odnosih med ljudmi. Nedavna uradna sprememba opisuje kristale predvsem v povezavi z njihovim vedenjem do rentgenskih žarkov.²³

Novi vpliv geometrije na pojmovanje stabilnosti v kemiji spominja na prevrat, ki so ga raziskovanja geometrijskih simetrij pred stoletjem sprožila v fiziki visokih hitrosti in velikih razdalj ob Einsteinovem

²¹ Panjan, 2001, 15; Remškar in drugi, 2001. Za pojasnila in dopolnila se zahvaljujem dr. Maji Remškar.

²² Seifert, Köhler, Tenne, 2002, 2497

²³ Za opombo se zahvaljujem prof. dr. Janezu Dolinšku.

"čudovitem" letu. Med pomembne lastnosti kemijske spojine sodobni kristalografiji postopoma uvrščajo še geometrijsko simetrijo, o kateri se pri nekdanji premajhni ločljivosti še ni bilo mogoče pogovarjati. Zmogljivejše naprave odpirajo nove dimenzije znanja, podobno kot se to dogaja pri bolj razvpitih, dražjih in vedno močnejših trkalnikih osnovnih delcev.

Nanoznanost je že uveljavljen pojem, anorganske nanocevke kot njen del pa še ne. To bodo postale, ko si bodo raziskovalci nanocevk privoščili svojo lastno monografijo. Trinajst plodnih let po odkritju je za dobro knjigo seveda že skrajni čas, saj bo pomagalo novincem ob prvih korakih v obetajoče novo znanstveno področje.

7 SKLEP

Uspehi v znanosti so plod nenadnega prebliska, odkritja. Odkritja pa ni in ni brez trdega predhodnega dela. Plodno raziskovanje vedno temelji na ramenih številnih znanstvenikov preteklih desetletij, stoletij, ki s svojimi prispevki utemeljijo in omogočijo izum. Zaradi pomanjkanja denarja in presežka lokalnih zdrah so velika odkritja v majhni Sloveniji redka. Nanocevke same po sebi niso velike; prav zato bodo morda kar pravnjše za paradnega konja majhne slovenske raziskovalne srenje.

LITERATURA

- Cantor, Moritz Benedict. 1901. *Vorlesungen über Geschichte der Mathematik*. Leipzig: B. G. Treubner. 3. del
- Diogenov, G. G. 1960. *Istorija odkritja himičeskih elementov*. Moskva: Ministrstvo prosvetljenja RSFSR
- Eckert, Michael, Schubert, Helmut, Torkar, Gisela. 1992. The roots of Solid-State Physics Before Quantum Mechanics. *Out of the Crystal Maze. Chapters from the History of Solid-State Physics*. 3–87
- Euler, Leonhard. 1758. Elementa doctrinae solidorum. *Novi Commentarii Academiae Scient. Imp. Petropolitanae ad annum 1752 et 1753*. 4: 109–140. Ponatis: *Opera Omnia* (1). 26: 72–93
- Hacquet, Balthazar. 1777. Beschreibung und Abbildung einer zweifelhaften Pflanze, welche man gemeinlich zu den Harftermossen (Byssus Botanicorum) rechnet. Von Hacquet, Prof. zu Laibach. *Beschäftigung der berlinischen Gesellschaft naturforschender Freunde*. 3/1: 241–252
- Hacquet, Balthazar. 1790. Über eine besondere Bildung des Eises von Jahr 1789. Aus einem Schreiben des Herr Prof. Hacquet an dem Herausgeber. *Magazin für das Neueste aus der Physik und Naturgeschichte*. 13te Büch, 7ten Bandes, Ites Stück: 20–28
- Hauptman, Herbert A. november 1989. The Phase Problem of X-ray Crystallography. *Physics Today*. 24–29
- Iijima, Sumio. 7. 11. 1991. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*. 354: 56–58
- Irena Lačen Benedičič. 1999. Pridobivanje železa v jeseniških plavžih. *Kronika*. 47/1–2: 73–88
- Kersnik, Janez Krsnik. 1811. *Inventaire*. Zgodovinski muzej Ljubljana, akc. fond 1, Arh.enota 53
- Klein, Felix. 1926. *Vorlesungen über die Entwicklung der Mathematik im 19. Jahrhundert*. Berlin: Springer. Ruski prevod: 1989. Moskva: Nauka
- Panjan, Peter. 2001. Sinteza nanocevk MoS₂ – odmevno odkritje znanstvenikov (sic!) z Instituta "Jožef Stefan". *Vakuumist*. 21/2: 15–16
- Remškar, Maja, Mrzel, Aleš, Škraba, Zora, Jesih, Adolf, Čeh, Miran, Demšar, Jure, Sadelmann, Perre, Lévy, Francis, Mihailović, Dragan. 20. 4. 2001. Self-Assembly of Subnanometer-Diameter Single-Wall MoS₂ Nanotubes. *Science*. 292/5516: 479–481
- Rezanov, I. A. 1988. Istorija stanovljenja nauk o zemle. *VIET*. 2: 25–35
- Schulz pl. Strassnitzki, Karol. 1827. Das geradlinige Dreieck und die dreiseitige Pyramide nach allen Analogie dargestellt. Wien: J. G. Heubner
- Schulz pl. Strassnitzki, Karol. 1835. Beitrage zur Discussion des Eulerschen Lehrsatzes von Polyedern in Beziehung auf die neulich bemerkten Ausnahmen desselben. *Journal für die reine und angewandte Mathematik (Berlin, ur. A. L. Crelle)*. 14/1: 83–87. Tabla I, slike 6–9
- Seifert, G., Köhler, T., Tenne, R. 2003. *J. Phys. Chem. B* 106: 2497
- Senechal, Majorie. 1995. *Quasicrystals and Geometry*. Cambridge: University Press.
- Stiller, Wolfgang. 1989. *Ludwig Boltzmann*. Thun, Frankfurt am Main: Harri Deutsch
- Tartini, Giuseppe. 1977. *Scienza Platonica fondata nel Cerchio*. Padova: Cedam-Casa Editrice Dott. Antonio Milani
- Tenne, R., Margulis, L., Genut, M., Hodes, G. 1992. Polyhedral and Cylindrical Structures of WS₂. *Nature*. 360: 444
- Tišler, Miha. 2003. Prispevki kemije k evropski kulturi in civilizaciji. Ljubljana: SAZU