

# צברים אי-אורגניים סגורים וחלולים: ננומבנים דמויי- פולרנים וננוצינוריות



מאת פרופ' רשף טנא

"כימיה וננוטכנולוגיה: אלקטרוניקה מולקולרית", איגרת, 32 [תשע"א], עמ' 15 [להלן: ניצן]. ואכן, אם בוחנים תמיסה של חלקיקי זהב קולואידיים בגודל משתנה (תמונה 1ב), רואים כי צבעה משתנה מאדום בהיר לכחול כהה כאשר חלקיקי הזהב גדלים מכחמישה ננומטר לכעשרים. תכונה זו מאירה היטב את גודל ההישג הטכנולוגי של הרומאים הקדמונים (ויש האומרים שגם המצרים הקדמונים, שקדמו להם באלף שנים לפחות, היו בעלי הישג כזה), שכן אחידות הצבע מחד והשינויים העדינים בגוון האדום ממקום למקום על פני הגביע מאידיך מעידים על יכולת שליטה מרבית בגודל חלקיקי הזהב. קיימות דוגמאות נוספות, לא מעטות, לשימוש בידע טכנולוגי לייצור חפצים מעוטרים בחלקיקים ננומטריים מתכתיים, מתחמוצות ואחרים, לאורך ההיסטוריה (ראו למשל [2]). ככלל, מדעי הננו עוסקים בחלקיקים שגודלם פחות ממאה ננומטר ( $10^{-5}$  cm) בממד מסוים. במקרים רבים התנהגותם הפיזיו-כימית של חלקיקים בגודל זה שונה לחלוטין מזו של מוצקים בצובר, או לחלופין – של מולקולות בודדות של אותו חומר. מהתבוננות בהתפתחויות ההיסטוריות שהביאו להבשלת הרעיון של ננומדעים וננוטכנולוגיה כיום אפשר להעלות כמה עובדות. מצד אחד עומדת המצאת

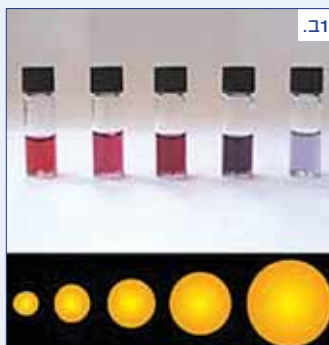
המחקר המדעי בתחום הננו בכלל והננוטכנולוגיה בפרט צבר תאוצה רבה בעשרים השנים האחרונות, אולם מקורו בתקופות קדומות בהרבה. כבר הרומאים הקדמונים – חרף הידע המוגבל שלהם – רכשו מיומנויות טכנולוגיות גבוהות בתחום הננו, למשל בייצור קישוטי זכוכית מעוטרים בדמויות הצבועות בין השאר בפיגמנט אדום בוהק. פיגמנט זה נוצר על ידי פיעפוע מבוקר של אטומי זהב לתוך הזכוכית בתהליך חומני. האטומים התלכדו בתוך הזכוכית לננוחלקיקים בעלי מבנה הקרוב לכדורי והיו בעלי מספר מוגדר (כמה מאות או אלפים) של אטומים, והדבר הקנה להם את הצבע האדום. זאת בניגוד לצבע המתכתי של זהב המוכר לנו בחיי היום-יום, שהוא צהבהב בוהק. דוגמה מופלאה לטכנולוגיה זו הוא גביע ליקורגוס (Licurgus) מהמאה הרביעית לספירה (ראו איור 1א), המצוי במוזאון הבריטי בלונדון [1]. הגביע צבוע בגוון אדום בולט, ואילו תבליט המלך ליקורגוס בעל גוון הנוטה לסגול. דוגמה זו מבטאת גם את האמת המדעית שאותה מחפשים המדענים העוסקים בתחום זה כיום – היינו ההבדל האיכותי שבין ההתנהגות הפיזיו-כימית של צבר בן 100 או 1,000 ויותר אטומים לבין התנהגותו של אותו חומר בצובר (bulk) (ראו אברהם ניצן,

הרוורד שבבוסטון בדבר שכבות מולקולריות מסודרות (self-assembled monolayers); עבודתם של פרופ' אלקסיי אקימוב ממכון יופה שבסנט פטרסבורג, פרופ' ארמין הנגליין ממכון האן מייטנר (Hahn-Meitner Institute) שבברלין, פרופ' לואיס ברוס מאוניברסיטת קולומביה שבניו יורק, פרופ' פאול אליוויסאטוס מאוניברסיטת ברקלי שבקליפורניה ופרופ' מונגי בוננדי מהמכון הטכנולוגי של מסצ'וסטס שבבוסטון על נקודות קוונטיות (ראו גם ניצן, שם). כן אפשר לציין את עבודתו פורצת הדרך של פרופ' צ'רלס ליבר מאוניברסיטת הרוורד שבבוסטון על ננוחומים (זוכה פרס וולף היוקרתי לשנת 2012, שאותו חלק עם פרופ' אליוויסאטוס). חשובות לא פחות היו פריצות הדרך בניתוח שיטות חקר מתקדמות דוגמת מיקרוסקופ המנהור ומיקרוסקופ הכוח האטומי לפני כשלושים שנים על ידי ד"ר גרד בינינג וד"ר היינריך רוהר ממעבדות IBM שבציריך (פרס נובל 1986). ועוד התפתחות מרשימה נרשמה בתחום המיקרוסקופיה האלקטרונית החודרת (TEM) בשנים האחרונות, המאפשרת התבוננות בחומרים בכושר הפרדה אטומי. תגלית זו זיכתה את מפתחיה הגרמנים (פרופ' הרולד רוזה, ד"ר מקסימיליאן היידר ופרופ' קנוט אורבן) בפרס וולף לשנת 2011. אולם ההתפתחות החשובה ביותר בשיטת ה"מטה-מעלה" הייתה קרוב לוודאי גילוי מולקולת הפולרן C<sub>60</sub> (ראו אזור 2) ב-1985 [3] על ידי פרופ' ◀

הטרנזיסטור והמעגלים המודפסים לפני כשישים שנים, שהביאה למהפכת המזעור. השיטה שעליה מבוססת המצאת הטרנזיסטור והנתמכת על ידי חוק Moore (ראו ניצן, שם) נקראת בז'רגון המדעי "מעלה-מטה" (top-down), ועיקרה שימוש במגוון טכנולוגיות הנדסיות לייצור מעגלים משולבים המכילים מאות מיליוני טרנזיסטורים קטנים יותר ויותר על גבי פרוסת סיליקון. לדוגמה, המפעל החדש של "אינטל" בקריית גת מייצר כעת מעגלים משולבים שכל אחד מהם מכיל מאות מיליוני טרנזיסטורים שבהם אלקטרודת השער (gate) היא בגודל 22 ננומטר. אין ספק בגודל השפעתה של המהפכה המדעית-הטכנולוגית שחלה בעקבות שיטה זו על חיי היום-יום של כל אדם באשר הוא. מן הצד השני עומדת השיטה הנקראת "מטה-מעלה" (bottom-up), שבה משתמשים בשיטות סינתטיות כימיות ובשיטות פיזיקליות ליצירת צברים מאטומים ומולקולות בודדות.

פריצות דרך מדעיות רבות נרשמו לאורך 30 השנים האחרונות בשיטה זו. בניגוד לשיטה הקודמת (מעלה-מטה), השפעתה על חיי היום-יום של כל אחד מאתנו עדיין מוגבלת. אולם רוב רובו של ציבור המדענים העוסקים בתחום זה חוזה לשיטה זו יישומים מגוונים, חלקם יוצאי דופן, כמו למשל אבחון מחלות קשות בשלבים מוקדמים, כבר בעתיד הלא רחוק. בהתפתחויות המדעיות החשובות אפשר לציין עבודות אלה: עבודתם של פרופ' יעקב שגיב ממכון ויצמן ופרופ' ג'ורג' וייטסיידס מאוניברסיטת

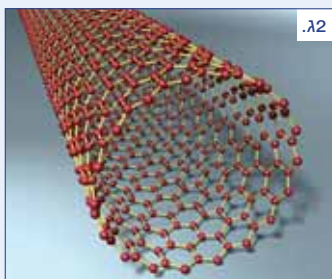
- א1. תמונה של גביע ליקורגוס המוצגת במזאון הבריטי בלונדון, שבה הפיגמנט האדום התקבל על ידי פיעפוע אטומי הזהב לתוך הזכוכית והתלכדותם לננוחלקיקים (ראו [1]).
- ב1. תרחיפים של ננוחלקיקי זהב בגדלים שונים המקנים גוון משתנה (ראו [2]).



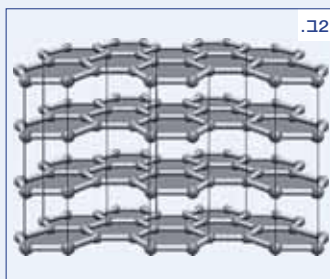
התווך בגדלים מקרוסקופיים, אך היחס שבין אטומי הקצה למספר אטומי הפחמן בתוכו גדל עד כדי 1:1, ואולי אף יותר בגדלים ננומטריים. לפיכך נוצרת אייציבות פנימית בסריג הגרפיטי, השואף להתקפל כדי לסגור את המבנה ולבטל את אטומי הקצה. מובן שקיפול המבנה הגרפיטי גורם לעיוות קשרי פחמן-פחמן וכרוך בהשקעת אנרגייה (אלסטית). באופן מתמטי אפשר להראות מתוך כלל אוילר (Euler) כי יצירת מבנה כלוב (cage) זה מתאפשרת על ידי שילוב סימטרי של 12 טבעות מחומשות המשובצות לתוך המבנה הגרפיטי בעל הסריג המשושה. גילויים אלו יצרו תחום מדעי חדש ופורה מאין כמוהו ומצביעים על יישומים עתידיים רבים שלא נוכל להרחיב עליהם כאן בשל קוצר היריעה.

אולם אם אכן קיימים מבנים סגורים וחלולים דוגמת פולרנים וננוצינוריות, נשאלה השאלה אם הם אופייניים רק לאטומי פחמן, או שמא אפשר לנסח את השאלה ניסוח כללי יותר ובכך לפתוח אופקים כימיים חדשים. תרכובות איאורגניות בעלות מבנה שכבתי נחקרות רבות זה יותר מ-50 שנים. אם נתבונן למשל בגבישים של אטומים דוגמת זרחן (P) ותרכובות כמו  $\text{BN}$ ,  $\text{MoS}_2$  ו- $\text{GaSe}$  (ראו איור 3), נראה כי לכולם מבנה שכבתי. ואכן ידועים היום גבישים אטומיים שונים, תרכובות דו-מרכיביות ותלת-מרכיביות איאורגניות בעלות מבנה שכבתי (layered structure) שמספרן נמדד באלפים. תרכובות אלו מקיימות את הכלל שלפיו חוזק הקשר

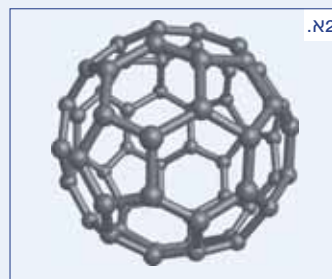
◀ הרולד קרוטו, פרופ' רוברט קרל ופרופ' ריצ'רד סמוליי ותלמידיהם, שזיכה את השלושה בפרס נובל ב-1996. תגלית זו הולידה השקפת עולם מדעית (paradigm) חדשה שלפיה אטומי פחמן יוצרים מבנים חלולים וסגורים בגדלים ננומטריים. מבנים אלו שונים במהותם מהמבנה הטיפוסי לפחמן – גרפיט – שנוצר מהתארגנות מספר רב של אטומי פחמן העשוי משטחים אטומיים של אטומי פחמן המצומדים זה לזה בכוחות ואן דר ואלס חלשים (ראו איור 2). בהמשך (1991) גילה המדען היפני ד"ר סומיו איג'ימה מחברת NEC את הננוצינוריות של הפחמן (ראו איור 2) [4], שעדויות לקיומן קיימות כבר מראשית שנות החמישים של המאה שעברה. במה נבדלים מבנים חלולים אלו מגבישים מוצקים אחרים, או לחלופין מצברי אטומים? הרי ידוע שהמרחק בין אטומים שכנים בסריג גבישי או במולקולה אינו עולה על 3 אנגסטרומ. אם כן, מדוע וכיצד נוצרים מבנים סגורים דוגמת הפולרנים או הננוצינוריות של הפחמן עם חלל פנימי של 10 אנגסטרומ ויותר? ובכן, גרפיט דומה לחפיסת קלפים בעלת מבנה שכבתי. הקשר הכימי שבתוך השכבה (קשרי  $sp^2$ ) חזק לאין שיעור מחוזק הכוח (ואן דר ואלס) המחזיק את השכבות יחד. מתברר כי לכל אטום פחמן בשפת הגרפיט שני קשרים לאטומים שכנים במקום שלושה בתוך השכבה. אשר על כן חסר קשר כימי אחד לכל אטום בשפת השכבה. מספר אטומי הפחמן בשפת הצביר זניח לעומת אטומי



2. איור סכמטי של של ננוצינורית פחמן העשויה משכבה אחת.



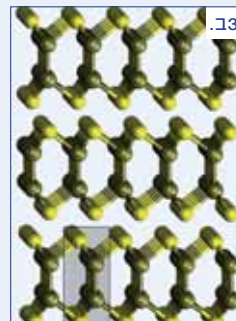
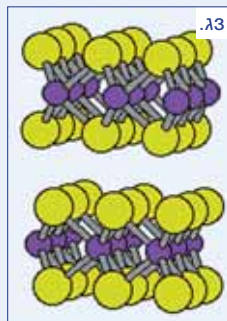
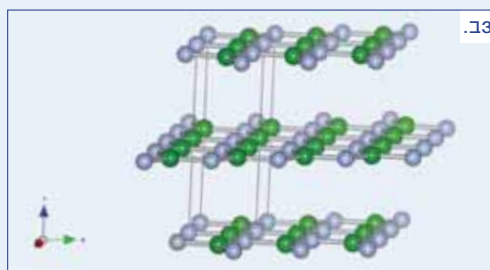
2. איור סכמטי של הסריג השכבתי של הגרפיט.



2. איור סכמטי של מולקולת  $\text{C}_{60}$  הבנויה מ-20 טבעות משושות של פחמן ומ-12 טבעות מחומשות.

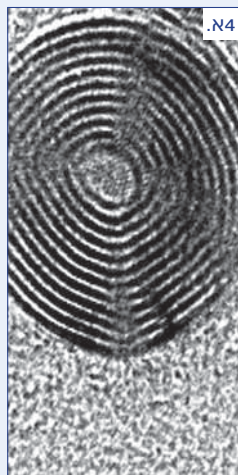
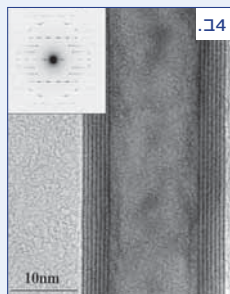
אלו ביולי 1991, אך עברה כמעט שנה בטרם עלה בידי לפתח את התובנה שהביאה להבנת מהותם של הננוחלקיקים דמויי־פולרן וננוצינוריות אלו.

באיור 4 רואים חלקיק רב־שכבתי חלול וסגור הבנוי מ־20 שכבות קונצנטריות של  $WS_2$ . בחלקיק כזה, שקוטרו כ־100 ננומטר (ננומטר =  $10^{-7}$  סנטימטר), קיימים למעלה ממיליון אטומים. ננוחלקיקים אלו כונו בפינו חלקיקים אי־אורגניים דמויי־פולרן (IF), שם הבא לבטא את היותם מבנים חלולים וסגורים. לעומת זאת תמונה 4b מראה ננוצינורית טיפוסית מ־ $WS_2$ . ננוצינורית זו, שמכונה בקיצור INT- $WS_2$  (ננוצינורית אי־אורגנית מטוגסן דו־גפרתי), עשויה מכחמש שכבות  $WS_2$  ויותר, המסודרות באופן קונצנטרי זו בתוך זו. בדרך כלל כשמנגנון הגידול אטי, קצות הננוצינוריות סגורים, אך במקרה של גידול ספונטני, כמו הננוצינורית שבתמונה, ההתארכות מהירה ואינה מאפשרת סגירת הקצוות. לאחר כשני עשורים של מחקר מאומץ, שבהם נלמד מנגנון הגידול של הננוחלקיקים והננוצינוריות לפרטיו (על ידי החוקרים ד"ר ישי פלדמן, משה הומיונפר, אלה זאק, רונית פופוביץ־בירו, ריטה רוזנצווייג ואודה רוטשילד), הצלחנו להגדיל את ייצורם לכמויות גדולות (תוך שיתוף פעולה עם ◀

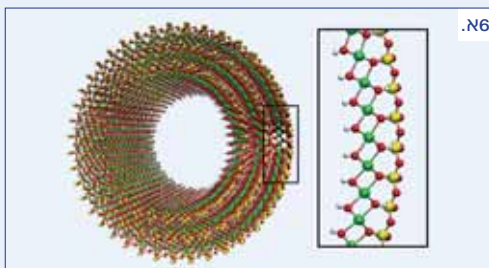


3. איור סכמטי של הסריגים של אלה: א. BN, ב.  $MoS_2$ , ג. GaSe - כולם בעלי מבנה שכבתי.

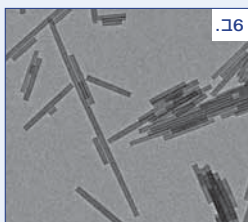
הכימי בתוך השכבה המולקולרית עולה עשרות מונים על הכוחות החלשים (ואן דר ואלס) המחזיקים את השכבות יחד והיוצרים את המבנה המרחבי של הסריג. גבישים אנאיזוטרופיים אלו מתאפיינים בין השאר, בדומה לגרפיט, בשפעול כימי יוצא דופן של אטומי השפה. לפיכך העליתי את ההשערה כי חוסר היציבות של המבנה המשטחי בממדים ננומטריים הוא למעשה תכונה גרית של תרכובות כימיות בעלות מבנה שכבתי, שכן גם תרכובות אי־אורגניות אלו סובלות ממופעי קצה ברורים, ולפיכך סברתי כי מבנים ננומטריים של תרכובות מעין אלו לא יהיו יציבים בצורתם השטוחה, יתקפלו וייצרו מבנים חלולים סגורים. ואכן, לאחר התחבטות בת כמה חודשים הכנו (אנוכי בשיתוף עם פרופ' גרי הודס וד"ר מנחם גנוט) שכבות דקות של התרכובת  $WS_2$  [5] ואחריה  $MoS_2$  [6]. התבוננות במיקרוסקופ TEM לא הותירה ספק באשר לתשובה, כפי שמראים הציורים 4א ו־ב. לאמתו של דבר ד"ר לב מרגוליס ז"ל, שהיה מיקרוסקופאי מוכשר ביותר, החל לראות ננוחלקיקים



4. תמונות TEM של  
א. חלקיק דמוי־פולרן  
של  $MoS_2$  (IF)  
ב. ננוצינורית (INT)  
של  $WS_2$ .



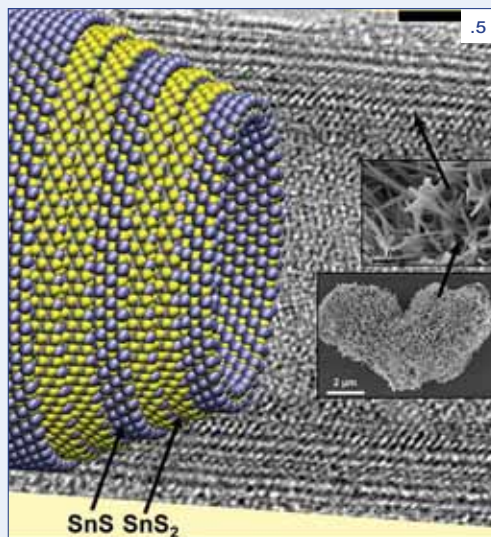
4.6. איור של ננוצינורית העשויה משלוש שכבות של המינרל קריסטוליט (Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), המורכב משכבת מגנזיה בעלת סימטרייה מתומנת (אטום מגנזיום בצבע ירוק) ושכבת סיליקה (אטום סיליקון בצבע צהוב) בעלת סימטרייה טטרהדרלית. שתי השכבות מצומדות על ידי אטום חמצן (בצבע אדום) משותף.



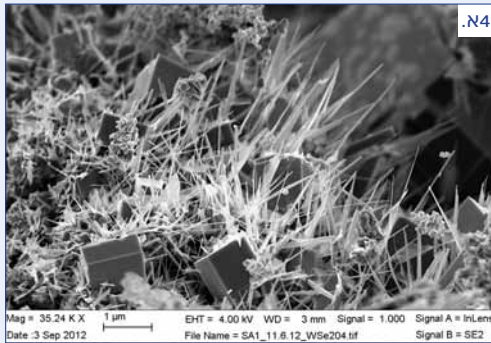
4.6b. תמונת מיקרוסקופ אלקטרוני חודר (SEM) של ננוצינוריות סינתטיות של המינרל קריסטוליט.

של ננוצינורית אחת כזאת. הננוצינוריות שסותנוזי בידי תלמיד המחקר גל רדובסקי מורכבות מיחידות חוזרות של שכבת SnS ושתי שכבות SnS<sub>2</sub>. הדמיה של ננוצינורית זאת כפי שחושבה בקבוצתו של פרופ' גוטהארד זייפרט (Gotthard Seifert) בגרמניה כלולה אף היא באיור. מתברר כי הקיפול של השכבה המורכבת מ-SnS<sub>2</sub> (misfit) נובע מאי-התאמה בין קבועי-הסריג של SnS<sub>2</sub> ו-SnS. בשל אי-התאמה זו אחת השכבות נתונה במאמץ מתיחה (בדרך כלל SnS<sub>2</sub>), ואילו האחרת (SnS) – במאמץ דחיסה. ההתקפלות נועדה לשחרר הפרשי מאמצים אלו בסריג הלא מותאם. ראוי לציין כי לינוס פאולינג היה הראשון (1930) שעסק במודל הקיפול של סריגים מורכבים של חומרים אלומוסיליקטים שכבתיים דוגמת קאוליניט וקריסטוליט [8]. מתברר כי בסריגים של חומרים שכבתיים אלו קיים גם חוסר התאמה בין קבועי-הסריג המשטחיים של האלומינה והסיליקה הדומה לזה שבתרכובות שכבתיות בעלות סריג לא מותאם. לכן בדומה לדוגמה שבאיור 6, הם

◀ חברת "ננומטריאלס" מיבנה), וכך התאפשר פיתוח מסודר של מוצרים וטכנולוגיות חדשניים המבוססים על ננוחלקיקים אלו. במשך השנים הצליחו קבוצת המחקר שלנו ואחרות לסנתז חלקיקי IF וננוצינוריות (INT) מחומרים בעלי מבנה שכבתי שונים. מפאת קוצר היריעה לא נרחיב בסוגיה זו, אך נביא שתי דוגמאות חדשות לצורך המחשה. בשנת 2003 הדגמנו לראשונה סיתתה של ננוצינוריות מועטות בעלות מבנה מורכב העשוי משכבות מתחלפות של SnS<sub>2</sub> ו-SnS (שניהם חומרים בעלי מבנה שכבתי). גבישים משכבות אלו מתאפיינים בהיות המבנה הסריגי שונה וכן קבועי-הסריג במשטח שונים משכבה מולקולרית אחת לחברתה, ולכן הם מכונים סריגים שכבתיים בעלי מבנה לא מותאם (misfit). לאחרונה בעקבות עבודה שנעשתה בגרמניה הצלחנו לפתח שיטה קטליטית המאפשרת לקבל כמויות נכבדות של ננוצינוריות מתרכובות אלו ולאפיין את המבנה שלהן וכן כמה תכונות אופטיות [7]. איור 5 מורכב ממיקרוגרף של מיקרוסקופ אלקטרוני סורק ומיקרוסקופ חודר



5. תמונת TEM של ננוצינוריות שעשויות משכבות של SnS/SnS<sub>2</sub> היוצרים מבנה בעל סריג לא מותאם. 7 הננוצינוריות מורכבת מיחידות חוזרות של שכבת SnS ומשתי שכבות SnS<sub>2</sub>. בתמונות הקטנות (SEM) רואים צבר של ננוצינוריות אלו בהגדלה נמוכה יחסית.



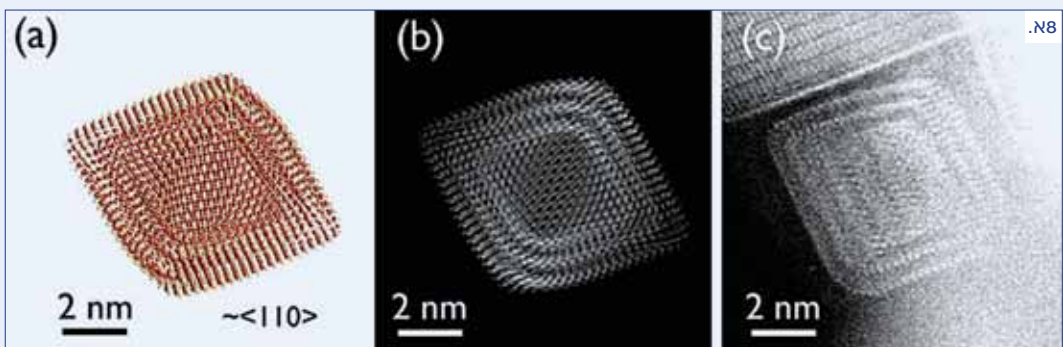
7. תמונת SEM של ננוצינוריות מטיפוס  $WS_2$  שהתקבלו מחימום האבקה בקרני שמש מרוכזות (ראו [9])

התבוננות במבנה הסכמתי המתואר בתמונה 4 מעלה כי אטומי המוליבדנום מסודרים במבנה מעוין מחזורי. מעוין כזה יכול להיות בסיס להתקפות השכבה סביבו. מבנה בעל סימטריה של מתומן קטום יכול להתקבל משש פינות המסודרות באופן סימטרי ואשר בכל אחת מהן טבעת מוליבדנום מעוינת. קצרה היריעה מלתאר את השתלשלות הדברים, אך אפשר לומר כיום במידה רבה של ודאות כי הננוחלקיקים הקטנים ביותר של  $MoS_2$  שיוצרים צביר חלול וסגור הם בעלי מבנה מתומן (ראו איור 8א). הם מכילים כאלף ויותר אטומים בגדלים שבין 3–8 ננומטר ומכונים בספרות "הפולרנים האי-אורגניים האמתיים" [10]. אי אפשר כנראה לייצר מבנים חלולים וסגורים ממספר קטן יותר של אטומים, שכן האנרגיה האלסטית הנדרשת לכיפוף השכבות גדולה מדי. יותר מכך, החישובים והניסויים שלנו (בשיתוף עם קבוצתם של פרופ' ג'ף גורדון ודניאל פויירמן מאוניברסיטת בן-גוריון בנגב, פרופ' משה לוי וד"ר אנה אלבו ירון ממכון ויצמן ופרופ' גוטהארד זייפרט מדרזדן) מלמדים [11] שכאשר מספר האטומים גדול מ- $10^5$ , המבנה האוקטהדרלי אינו החסכוני ביותר מבחינת האנרגיה. במקרה זה מבנים חלולים סגורים מטיפוס IF/INT, שהם בעלי שכבות אטומיות רבות ושהכיפוף בהם הדרגתי (ראו תמונה 5), נעשים יציבים יותר (ראו תמונה 9). אנו סבורים כי מבנים מתומנים חלולים אלו אופייניים למספר רב של תרכובות שכבתיות, אך

נוטים להתקפל וליצור ננוצינוריות. באותו מאמר ציין פאולינג כי מכיוון שחומרים שכבתיים כמו מוליבדנום סולפיד -  $MoS_2$  - וקדמיום כלוריד -  $CdCl_2$  - אינם סובלים מחוסר התאמה בין קבועי-הסריג של השכבות השונות והם סימטריים, הרי שלא תהיה להם נטייה להתקפל ובסופו של דבר ליצור ננוצינוריות. בדיעבד טעה פאולינג בנקודה זו, שכן הוא לא הכיר את המנגנון האחראי לקיפול חומרים שכבתיים כדוגמת גרפיט ומוליבדנום סולפיד וכו'. ואכן אנחנו הצלחנו לסנתז ננוצינוריות (INT) וחלקיקים דמויי-פולרנים (IF) משתי תרכובות אלו.

בעבודה חדשנית אחרת [9] הראינו (תלמידת המחקר אולגה ברנוויין בשיתוף עם קבוצתם של פרופ' ג'ף גורדון ופרופ' דניאל פויירמן מאוניברסיטת בן-גוריון בקמפוס שדה בוקר) כי צירוף של קרינת שמש בשטף גבוה ושימוש בקטליזטורים מתכתיים, דוגמת עופרת, מאפשרים סינתזה של ננוצינוריות חדשות דוגמת  $WS_2$ . תמונה 7 מראה תמונות SEM של ננוצינוריות של  $WS_2$  שהתקבלו בשיטה זו. אין ספק כי עבודה זו פותחת נתיב חדש לסינתזות של ננוחומרים ייחודיים שאי אפשר היה לקבלם עד כה.

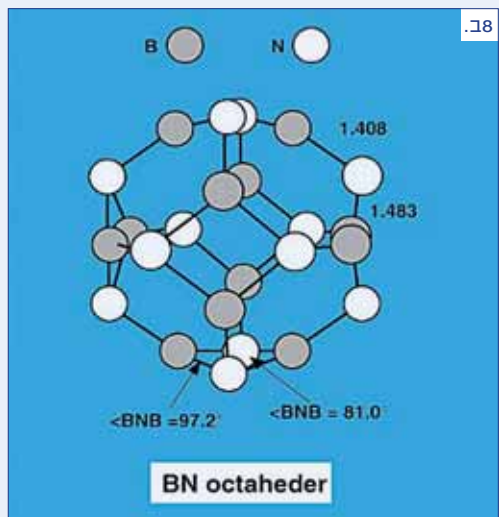
כפי שאנו יודעים, קיים שוני מובהק בין חלקיקי IF (תמונה 4א) לחלקיק  $C_{60}$  (תמונה 2א), שאינו מתבטא רק בהבדלי הגדלים הניכרים: חלקיק  $C_{60}$  (פחות מננומטר גודלו) בנוי מ-60 אטומי פחמן, היוצרים מבנה מוגדר בעל 12 פאות מחומשות ו-20 משושות המסודרות בסימטריה איקוסהדרלית קטומה (מחומשת). לעומת זאת ננוחלקיקי IF גדולים יותר (50–150 ננומטר), עשויים מכמה שכבות מולקולריות של  $WS_2$  (או חומר שכבתי אחר), ויש בהם לא מעט פגמים, כפי שכל עין יכולה לגלות בתמונה 4א. לכן עלתה השאלה אם אפשר לייצר חלקיקי IF בעלי גודל מינימלי, נעדרי-פגמים ובעלי סימטריה מוגדרת. עוד בשנת 1993 העליתי את ההשערה [6] כי לחלקיקים אלו אמורה להיות סימטריה אוקטהדרלית (מתומנת), שכן סברתי כי אי אפשר להכין פאות מחומשות במבנה הטיפוסי של  $MoS_2$ . לעומת זאת



18. איור מודל (a) של אוקטהדר (מתומן) של  $\text{MoS}_2$  והשוואתו לתמונת TEM מחושבת (b) ואמתית (c). באדיבות ד"ר מאיה בר-סדן מאוניברסיטת בן-גוריון.

יצבים פחות מהקשר ההטרופולרי B-N. מחישובים קוונטום-מכניים ומניסויים התברר כי הפולרן היציב של בורון ניטרید הוא  $(\text{BN})_{12}$  בעל מבנה מתומן (אוקטהדרלי) קטום המורכב משש טבעות מרובעות  $(\text{BN})_2$  ושש טבעות משושות של  $(\text{BN})_3$  (ראו איור 18). כמו כן נמצאו מבנים גדולים יותר של BN בעלי מבנה מתומן. מובן מאליו כי התכונות הפיזי-כימיות של צבירים מעין אלו שונות לחלוטין מאלו של החומר בורוניטרید המקרוסופי. למשל חישובים תאורטיים הצביעו על האפשרות כי הננומתומנים (ננואוקטהדרה) של  $\text{MoS}_2$  יהיו בעלי תכונות מתכתיות ועשויים להיות זרזים מצוינים בתהליכי זיקוק וטיהור דלק. אך כדי לממש רעיונות אלו יש להגדיל את ייצור הננוחלקיקים הללו ולבודדם לכדי פאזה טהורה.

מכיוון ש- $\text{MoS}_2$  הוא חומר בעל תכונות של מוליך-למחצה, סברנו כי יהיה אפשר לשלוט על תכונותיהם החשמליות של הננוחלקיקים על ידי תהליך של סימום (אילוח) באטומים זרים ברמה של עשרות חלקים למיליון (ppm). באופן טבעי שיערנו כי המסממים הטובים יהיו אטומים שיוכלו להתמיר את אטומי הסריג ויהיו בעלי מטען חשמלי עודף. ואכן לאחרונה הראינו כי אילוח של ננוחלקיקים אלו במעט אטומי רהניום (Re) הנמצא לימינם של מוליבדנום וטונגסטן בטבלה המחזורית, מקנה מטען שלילי לננוחלקיקי IF [13]. איור 10 מראה תמונת TEM עם כושר הפרדה גבוה של ננוחלקיק  $\text{IF-MoS}_2$  שבו נעשה אילוח

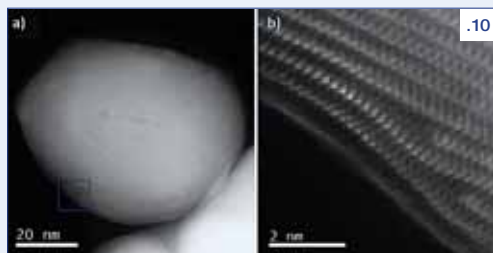


18. איור מודל של  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ .

◀ נדרש מחקר רב כדי לסנתזם ולעמוד על תכונותיהם המעניינות.

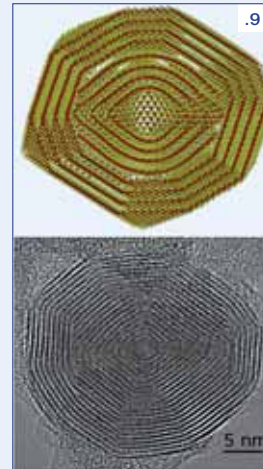
להמחשת חשיבות ההשערה שלנו נעיין לדוגמה בתרכובת BN, שהיא איזואלקטרונית לפחמן. ואכן בדומה לפחמן מוצק, לבורון ניטרید שתי פאזות יציבות – BN הקסגונלי בעל מבנה שכבתי הדומה לגרפיט (ראו איור 3) ופאזה דמוית יהלום היציבה בטמפרטורות גבוהות. היה אפשר אפוא לשער כי בדומה לפחמן, הפולרן של בורון ניטרید, כלומר הצביר היציב המינימלי בעל מבנה חלול וסגור, יהיה  $(\text{BN})_{30}$ . השערה זו התבררה כלא נכונה [12], שכן קשרי B-B ו-N-N

גל קצרים יותר). זהו אולי המופע הקוונטי הטיפוסי ביותר שאנו מכירים, והוא מכונה "המופע הקוונטי של הגודל" (quantum size-effect) (ראו ניצן, שם). תופעה זו היא תוצאה ישירה של מופע האי-ודאות של הייזנברג, האומר כי ככל שבור הפוטנציאל שבו האלקטרון ממוקם קטן יותר, האנרגייה הקינטית שלו גבוהה יותר. מכיוון שהמכפלה של הגודל באנרגייה היא גודל קבוע, הקטנת הגודל הפיזי של הנוחלקיק גורמת להגדלת האנרגייה (הקינטית) שלו. במדידות שעשתה גיטי פריי (כעת פרופסור בטכניון) התברר כי בניגוד לרוב סוגי הנוחלקיקים, כאשר גודל ננוחלקיקי IF קטן יותר, אנרגיית סף הבליעה נעשית נמוכה יותר ומתקרבת לתת-האדום [14]. תופעה זו יוחסה על ידנו למתח האלסטי השורר בשכבות המולקולריות הכפופות של הנוחלקיקים. עיוות השכבות המולקולריות גורם לצמצום החפיפה בין אורביטלות של אטומים שכנים, להחלשת הקשר הכימי ולצמצום פער הפסים במוליך-למחצה, דבר שגורם להסטת ספקטרום הבליעה לאנרגיות נמוכות יותר (הסטה לאדום). בהמשך הראו זייפרט וקבוצתו [15] בעזרת חישובי פסים (חישובים קוונטום-מכניים) מפורטים כי המופע הזה הוא כללי ומתקבל בשביל ננוצינוריות שונות. יותר מכך, החישובים הללו הראו כי אופי פער הפסים והמעבר האופטי ◀



10. תמונת מיקרוסקופ אלקטרוני חודר בכושר הפרדה גבוה (HRTEM) של חלקיק מטיפוס IF-MoS<sub>2</sub> שעבר אילוח באטומי רהניום. בהגדלה גבוהה יותר רואים את סידור אטומי המוליבדנום בשכבות החיצוניות של הנוחלקיק ואת אטום הרהניום (מצוין בחץ) הנראה כנקודה בהירה בסריג. באדיבות ד"ר לותר ראובן וד"ר דניאל סטרופה ממכון המחקר ביולוך שבגרמניה. ננוחלקיקים אלו סונתזו על ידי ד"ר ריטה רוזנצוויג ותלמידת המחקר לנה ידגרב.

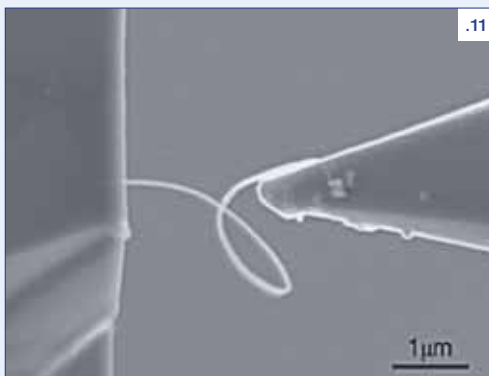
9. איור (א) ותמונת TEM (ב) של ננוחלקיק MoS<sub>2</sub> מרוכב הבנוי מכמה שכבות פנימיות במבנה אוקטהדרלי ושכבות חיצוניות במבנה דומה לכדורי (ראו [11]).



באמצעות אטומי Re. במקום המסומן בחץ רואים בהירות מרובה שאפשר לייחסה לאטום רהניום בודד בתוך סריג הנוחלקיק. איור זה מראה גם כי אטום הרהניום מחליף את אטום המוליבדנום בסריג הגבישי. מכיוון ש-MoS<sub>2</sub> הוא מוליך-למחצה, שקול תהליך האילוח באטומי רהניום ליצירת מוליכות מטיפוס n. לפיכך אטום הרהניום משרה מטען שלילי בסביבתו. מטען זה נודד לשטח ונלכד על ידי פגמים נקודתיים או אחרים. ואכן מטען השטח השלילי תורם לדחייה חשמלית בין הנוחלקיקים, ולפיכך במקום אבקה דחוסה מתקבלת אבקה אוורירית של הנוחלקיקים. כמו כן הדחייה החשמלית תורמת ליצירת תרחיפים יציבים של הנוחלקיקים בנוזלים שונים. למחקר זה חשיבות עיונית ומעשית רבה, כפי שנראה בהמשך. בעתיד נפנה לאילוח הנוחלקיקים והננוצינוריות באטומים אחרים כדי לנסות ולקבל מבנים חשמליים מורכבים יותר כמו צומתי n-p ועוד.

מחקרים לא מעטים הוקדשו לחקר התכונות האופטיות, ולאחרונה גם החשמליות, של הנוננוצינוריות והחלקיקים דמויי-הפולרנים. מפאת קוצר היריעה לא נוכל להרחיב בנושא מרתק זה. נביא לדוגמה עובדה מעניינת אחת: כידוע בננוחלקיקים מסוגים שונים גודל החלקיק קובע את סף הבליעה שלו. ככל שהננוחלקיק קטן יותר, סף הבליעה שלו הולך לאנרגיות גבוהות יותר (אורכי





11. ניסוי כיפוף של ננוצינורית בודדת של  $WS_2$  בתוך מיקרוסקופ אלקטרוני סורק. באדיבותה של ד"ר יפעת קפלך-עשירי, מכון ויצמן.

ולפיכך מסבים כדוריים מצויים במערכות נעות רבות. לשם בדיקת הרעיון חברתי לפרופ' לב רפפורט מהמכון הטכנולוגי בחולון, ולאחר עבודת מחקר מאומצת הצלחנו להראות כי הוספת ננוחלקיקי IF לשמני סיכה גורמת להקטנת החיכוך והבלאי, ובכך הדגמנו סדרת שימושים נרחבת לחלקיקים אלו [17]. ננוחומרים מסוג זה משמשים היום תוספים לחומרי סיכה שונים בשם המתג "ננולוב" ומוסחרו על ידי חברת "ננומטריאלס" מיבנה. לחומרים אלו שימושים אפשריים רבים אחרים הנחקרים במעבדות רבות בעולם, למשל ליישומים רפואיים ועוד. לאחרונה הראינו כי אילוח ננוחלקיקי IF של  $MoS_2$  באטומי רהניום גורם להשריית מטען שלילי על פני הננוחלקיק. תהליך זה גורם לדחייה הדדית בין הננוחלקיקים ומונע את האגלומרציה שלהם. לפיכך בהוספת ננוחלקיקי  $Re:IF-MoS_2$  לנזולי סיכה מתקבלים תרחיפים יציבים ומקדמי-חיכוך ובלאי נמוכים ביותר שלא נצפו כמותם בתנאים קשים אלו. מלבד החשיבות המעשית המובנת של תופעה זו, היא גם בעלת חשיבות עקרונית, שכן זו אולי המדידה הראשונה המראה קשר סיבתי מובהק בין תכונות טריבולוגיות של שטח בינפנים המסוכך בננוחלקיקים לתכונותיהם החשמליות של חומרי הסיכה. מחקרים רבים מעידים כי הוספה מדודה של ננוחלקיקים דוגמת ננוצינוריות פחמן למטריצות

נקבע על ידי קיראליות הננוצינוריות, והדבר פותח פתח לאפשרויות מעניינות ליישומים עתידיים. בשיתוף עם פרופ' דניאל וגנר ממחלקתי וכן ד"ר סידני כהן וקונסטנטין גרצמן מהמחלקה לשירותי מחקר כימיים חקרנו את התכונות המכניות של ננוצינוריות  $WS_2$  בשיטות ניסיוניות מגוונות. לשם כך נבנתה מערכת היכולה למדוד את הכוח המופעל על ננוצינורית בודדת ואת המעטק שלה במשיכה ובדחיסה בתוך מיקרוסקופ אלקטרוני סורק [16] (SEM). באיור 11 רואים את התוצאה של הפעלת כוח דחיסה על ננוצינורית בודדת. כוח הדחיסה הרב אילץ את הננוצינורית להתקפל לצורת לולאה כדי למנוע שבירתה. בד בבד נערכו חישובים קוונטום-מכניים על ידי קבוצת זיפרט בדרוזן שאפשרו לקבוע את התכונות המכניות המפורטות של ננוצינוריות מטיפוס זה. ההתאמה הטובה בין תוצאות החישובים והמדדות מהווה ראיה ברורה שהתכונות המכניות של הננוצינוריות נקבעות על ידי חוזק הקשר הכימי שבין הקטיון (W) לאניון (S) ולא על ידי פגמים בסריג של הננוצינוריות. תוצאה זו אינה טריוויאלית, שכן התכונות המכניות של חומרים נקבעות בדרך כלל לא רק על ידי חוזק הקשר הכימי אלא גם על ידי פגמי מבנה, גבולות בין-גרעיניים וכו'. תוצאות אלו מרמזות כי הוספת כמויות קטנות של ננוצינוריות מעין אלו תאפשר בעתיד לחזק מטריצות פולימרים שונים ובכך לבנות כלי תעבורה קלים יותר וחסכוניים בצריכת הדלק שלהם, שכן החוזק הנמדד של ננוצינוריות אלו גבוה לפחות פי מאה עד אלף מחוזק מטריצת הפולימר. לפיכך אם נדע לפזר את הננוצינוריות בתוך הפולימר באופן אחיד וליצור זיקה במשטח הבינפנים שבין שני החומרים, יועבר העומס ביעילות מהמטריצה לננוצינוריות שיוכלו לספוג את האנרגייה המופעלת ולמנוע את קריסתה. כבר בתחילת הדרך העליתי את הסברה כי ננוחלקיקי IF יכולים לשמש מסבים כדוריים בעלי תכונות סיכה יוצאות דופן, שכן הם יכולים להתגלגל על המשטח כמעט ללא חיכוך. חיכוך סיבובי (rolling friction) ידוע כמנגנון המאפשר תנועה בעלת חיכוך נמוך ביותר,

ננוצינוריות של  $WS_2$ , וחלה התקדמות רבה בגמלון חלקיקים וננוצינוריות של  $MoS_2$ . התפתחות זו מאפשרת מחקר מסודר של חומרים חדשניים אלו, ובעתיד – יישומים לא מעטים, למשל בתחום הסיכה של משטחים נעים ובשריון פולימרים. אפשר שליישומים אלו תהיה חשיבות כלכלית רבה. אנו צופים כי המשך המחקר בכיוונים אלו יביא לפיתוח חומרים חדשניים ויעשיר אותנו בתוצאות מדעיות בלתי צפויות ומעניינות. ■

**Acknowledgment:** I wish to acknowledge my many collaborators along the years. This work was supported by the First foundation of the Israel Science Foundation; ERC- INTIF 226639 project (EU); the Harold Perlman Foundation and the Irving and Cherna Moskowitz Center for Nano and Bio-Nano Imaging and the G.M.J. Schmidt Minerva Center for Supramolecular Chemistry. R.T. is the Drake Family Chair in Nanotechnology and director of the Helen and Martin Kimmel Center for Nanoscale Science.

### ביבליוגרפיה

1. [http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight\\_objects/pe\\_mla/t/the\\_lycurgus\\_cup.aspx](http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx)
2. <http://www.guardian.co.uk/nanotechnology-world/nanotechnology-is-ancient-history>
3. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, " $C_{60}$ : Buckminsterfullerene", *Nature* 318, 162–163 (1985).
4. S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* 354, 56–58 (1991). ◀

פולימריות גורמת לחיזוק ניכר של החומר המרוכב. מתברר כי בהיות הננוחלקיקים קטנים הם אינם מהווים הפרעה למבנה השזור של הפולימר. אך בהיותם חזקים בכשניים עד שלושה סדרי גודל ממטריצת הפולימר, הננוחלקיקים עוצרים את התפתחות הסדק ובכך גורמים לחיזוק ניכר של המטריצה. למחקרים אלו נודעת חשיבות מעשית עצומה, שכן הם יאפשרו לנו בעתיד הלא הרחוק לייצר מכוניות ומטוסים חסכוניים שלא כמו הדור הנוכחי של כלי הרכב "זוללי הדלק". בשנים האחרונות נעשו מחקרים רבים שבהם הוכחה יעילותם של חלקיקי IF כתוספים למגוון רחב של פולימרים (ראו למשל [18]). התברר כי הוספת החלקיקים גורמת להגדלת היציבות החומנית של מטריצת הפולימר ולחיזוקה. יותר מכך, לאחרונה התברר כי בשל היותם חומרי סיכה מעולים, חלקיקי  $IF^-$  גורמים לערבוב הומוגני יותר של תערובת הפולימר הנוזלית. לפיכך כאשר מוסיפים ננוצינוריות של פחמן, פיזורן במטריצת הפולימר משתבח ומתקיימת סינרגייה ברורה בין שני התוספים וחיזוק ניכר של מטריצת הפולימר. מחקרים אלו מרמזים על מגוון עצום של יישומים עתידיים של חלקיקי  $IF^-$ .

לסיכום, הראינו במחקרנו כי ננוחלקיקים של תרכובות אי-אורגניות בעלות מבנה שכבתית (layered compounds) סובלים מאי-יציבות מובנית. בשל הקשרים הרופפים (dangling bonds) של האטומים בקצוות השכבה הם נוטים להתקפל וליצור מבנים חלולים סגורים (cage structures). באופן כללי אפשר להבחין בין שני צורות עיקריים: ננוצינוריות אי-אורגניות (INT), שבהן הקיפול הוא לאורך ציר יחיד, וננוחלקיקים דמויי-פולרנים ( $IF^-$ ), שבהם השכבה מתקפלת לאורך שני צירים. חלקיקי  $IF^-$  של  $MoS_2$  ותרכובות שכבתיות אחרות בעלי גודל מינימלי יוצרים מבנה מתומן בעל שמונה פאות סימטריות ושש פינות בצורת מעוין מאטומי מוליבדנום. לאחר שנים רבות של מחקר מאומן הצלחנו לגמלן את ייצור חלקיקי  $IF^-$  ובהמשך גם

12. F. Jensen and H. Toftlund, "Structure and stability of  $C_{24}$  and  $B_{12}N_{12}$  isomers". *Chem. Phys. Lett.* 201, 89–96 (1993).
13. L. Yadgarov, R. Rosentsveig, G. Leitus, A. Albu-Yaron, A. Moshkovith, V. Perfilyev, R. Vasic, A. I. Frenkel, A. N. Enyashin, G. Seifert, L. Rapoport, and R. Tenne, "Controlled doping of  $MS_2$  ( $M=W, Mo$ ) nanotubes and fullerene-like nanoparticles", *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 1148–1151(2012).
14. G. L. Frey, S. Elani, M. Homyonfer, Y. Feldman, and R. Tenne, "Optical absorption spectra of inorganic fullerene-like  $MS_2$  ( $M=Mo, W$ )", *Phys. Rev. B* 57, 6666–6671 (1998).
15. G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, and T. Frauenheim, "Structure and electronic properties of  $MoS_2$  nanotubes". *Phys. Rev. Lett.* 85, 146–149 (2000).
16. I. Kaplan-Ashiri, S. R. Cohen, K. Gartsman, V. Ivanovskaya, T. Heine, G. Seifert, I. Wiesel, H. D. Wagner, and R. Tenne, "On the mechanical behavior of  $WS_2$  nanotubes under axial tension and compression", *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103**, 523–528 (2006).
17. L. Rapoport, Yu. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S. R. Cohen, and R. Tenne, "Hollow nanoparticles of  $WS_2$  as potential solid-state lubricants", *Nature* 387, 791–793 (1997).
18. a. M. Naffakh, Z. Martin, N. Fanegas, C. Marco, M. A. Gomez, and I. Jimenez, "Influence of inorganic fullerene-like  $WS_2$  nanoparticles on the thermal behavior of isotactic polypropylene", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 45, 2309–2321 (2007); b. "The Effect of Tungsten Sulfide Fullerene-Like Nanoparticles on the Toughness of Epoxy Adhesives", M. Shneider, H. Dodiuk, S. Kenig, and R. Tenne, *J. Adhesion Sci. Technol.* 24, 1083–1095 (2010).
5. R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, and G. Hodes, "Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide", *Nature* 360, 444–446 (1992).
6. a. L. Margulis, G. Salitra, R. Tenne\*, and M. Talianker, "Nested fullerene-like structures", *Nature* 365, 113–114 (1993); b. "High-rate, gas-phase growth of  $MoS_2$  nested inorganic fullerenes and nanotubes", Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, and R. Tenne, *Science* 267, 222–225 (1995).
7. G. Radovsky, R. Popovitz-Biro, M. Staiger, K. Gartsman, C. Thomsen, T. Lorenz, G. Seifert, and R. Tenne, "Synthesis of copious amounts of  $S_nS_2$  and  $S_nS_2/SnS$  nanotubes with ordered superstructures", *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 12316–12320 (2011).
8. L. Pauling, "The structure of the chlorites", *Proc. Natl. Acad. Sci.* 16, 578–582 (1930).
9. O. Brontvein, D. G. Stroppa, A. Albu-Yaron, M. Levy, D. Feuerman, L. Houben, R. Tenne\*, and J. M. Gordon, "New high-temperature Pb-catalyzed synthesis of inorganic nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16379–16386 (2012).
10. P. A. Parilla, A. C. Dillon, K. M. Jones, G. Riker, D. L. Schulz, D. S. Ginley, and M. J. Heben, "The first true inorganic fullerenes?" *Nature* 397, 114 (1999).
11. a. A. N. Enyashin, S. Gemming, M. Bar-Sadan, R. Popovitz-Biro, S.Y. Hong, Y. Prior, R. Tenne, and G. Seifert, "Structure and stability of molybdenum sulfide fullerenes", *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 623–627 (2007); b. A. Albu-Yaron, M. Levy, R. Tenne\*, R. Popovitz-Biro, M. Weidenbach, M. Bar-Sadan, L. Houben, A. N. Enyashin, G. Seifert, D. Feuermann, E. A. Katz, and J. M. Gordon\*, " $MoS_2$  hybrid nanostructures: from octahedral to quasi-spherical shells within individual nanoparticles", *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 1810–1814 (2011).