

В этом выпуске:

Достоин вечно огня



8 ноября 2009 года оборвалась жизнь академика, лауреата Нобелевской премии по физике “за пионерский вклад в теорию сверхпроводников и сверхтекучих жидкостей” **Виталия Лазаревича Гинзбурга**. Поражает разнообразие научных интересов Виталия Лазаревича: теория распространения волн в ионосфере, радиоастрономия, происхождение космических лучей, теория сегнетоэлектрических явлений, теория сверхпроводимости, оптика, теория излучения, астрофизика и космология. В.Л. Гинзбург - автор более 450 научных статей и десятков книг по теоретической физике, радиоастрономии и физике космических лучей. Ушел из жизни Великий Ученый и Великий Гражданин нашей страны, научных и чисто человеческих заслуг которого не сосчитать. “В России нужно жить долго”, Виталий Лазаревич и жил долго по земной мерке. Он был и останется примером самозабвенного служения физике, примером новаторства и кристальной ясности научной мысли, примером моральной стойкости и высокой порядочности. Он никогда не дружил “против”, дружил только “за”. На этом фото так мирно горит свеча за его спиной. Пусть она не догорает. Почему вечный огонь только на братских могилах? Его достойны не только бойцы, но и Творцы. К тому же, если Творец – Боец! Он и из небытия прошепчет – “Сохраните фундаментальную науку, лучшее, что было и может быть в России!”

И мы можем лишь быть благодарны судьбе, что позволила нам быть современниками и хотя бы в малой степени соучастниками того, что связано с **Его** именем!

Редакция и авторы Перста

СВЕРХПРОВОДНИКИ

Ослабнет ли интерес к сверхпроводимости?

В сентябре 2009 г. в Токио состоялась очередная (девятая по счету) международная конференция из серии M²S по материалам и механизмам сверхпроводимости. Своими впечатлениями о работе этой конференции на страницах ноябрьского номера журнала Nature Physics [1] поделился С.W.Chu – человек, который 20 с лишним лет тому назад первым преодолел “азотный барьер”, открыв ВТСП Y-123 с критической температурой $T_c = 90$ К.

В 2006 г. на основе так называемого “научометрического анализа” статистики публикаций по высокотемпературной сверхпроводимости за 20 лет был сделан вывод, что в 2010-2015 гг. интерес к ней практически сойдет на нет. Правда, делалась оговорка, что какое-нибудь неожиданное открытие этой области может изменить ситуацию. И, действительно, все преобразилось в связи с наступлением в 2008 г. “железного века” сверхпроводимости.

Самое большое количество докладов на M²S-IX было посвящено

И далее ...

- 3 Высокотемпературная сверхпроводимость одной медь-кислородной плоскости

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

- 3 Температурная зависимость времени жизни теплоизолированных метастабильных кластеров

- 5 Самозалечивание на наноуровне

НАНОМАТЕРИАЛЫ

- 8 Механизм спилловера и проблема запасаения водорода на графите

МАГНИТЫ

- 8 Перемагничивание светом: разрушим до основания, а затем...

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 9 Синтез однослойных углеродных нанотрубок регулируемого диаметра

- 10 Нанокompозиты на основе углеродных нанотрубок

ФИНАНСИРОВАНИЕ И РЫНОК

- 11 Физика и деньги

ВЕСТИ С КОНФЕРЕНЦИЙ

- 12 Нанoeлектроника в Липках
Научная сессия ОФН РАН, посвященная 70-летию ИЗМИРАН, 25 ноября 2009 г.

слоистым безмедным ВТСП, потеснившим привычные купраты. К настоящему времени открыты

уже шесть семейств сверхпроводящих пниктидов и халькогенидов железа (рис. 1).

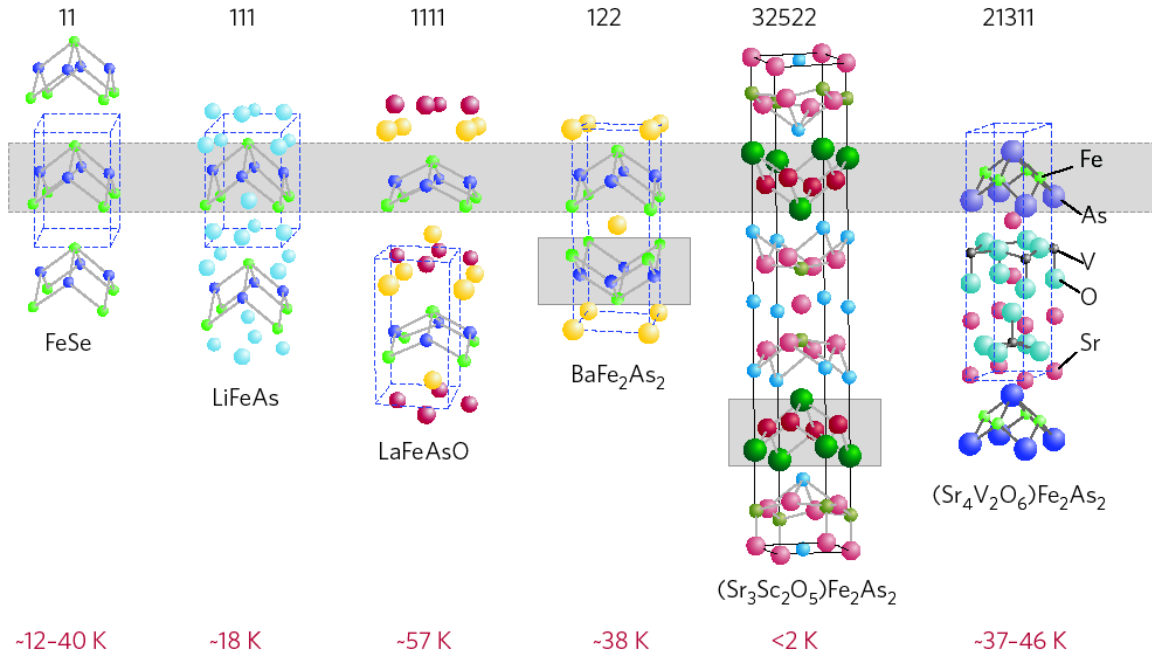


Рис.1. Шесть различных гомологических семейств безмедных ВТСП. Указаны максимальные T_c , достигнутые в каждом семействе.

Внимание к ним вызвано в первую очередь надеждами превысить наконец-таки T_c купратов. Кроме того, с фундаментальной точки зрения огромный интерес представляет вопрос о взаимосвязи сверхпроводимости и магнетизма: сверхпроводящие слои Fe_2As_2 содержат магнитные атомы Fe. Эти слои разделены перовскитоподобными блокирующими слоями, которые служат источником носителей заряда. К безмедным ВТСП был применен весь богатейший арсенал методик, разработанных за последнее время при исследовании купратов. Было, в частности, установлено, что во всех родительских составах (за исключением фазы 111) имеют место структурный и антиферромагнитный фазовые переходы, температуры которых почти совпадают. Сверхпроводимость появляется после полного или частичного разрушения антиферромагнетизма при допировании или сильном сжатии. Фазовая диаграмма напоминает таковую в купратах, хотя и отличается от нее во многих деталях (рис. 2). Существенное различие T_c разных семейств безмедных ВТСП (рис. 1) говорит о важной роли блокирующих слоев. Данные об изотопическом эффекте и симметрии сверхпроводящего параметра порядка пока остаются противоречивыми. Максимальная T_c на сегодняшний день составляет 57 К.

Конечно, на M^2S-IX не остались без внимания и купратные ВТСП. Важнейшим результатом за последние три года здесь является регистрация в сильно недодопированном $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ квантовых осцилляций, свидетельствующих о наличии на поверхности Ферми небольших “карманов”. Детальные исследования характера изменения топологии

поверхности Ферми при допировании могут помочь прояснить роль псевдощели для высокотемпературной сверхпроводимости купратов.

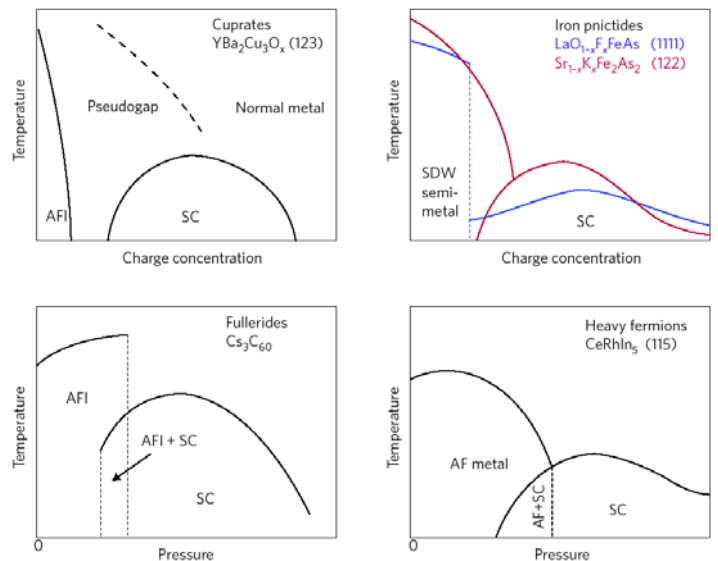


Рис.2. Фазовые диаграммы некоторых классов сверхпроводников в координатах “температура – концентрация носителей” и “температура – давление”.

Что касается других классов сверхпроводников, то на M^2S-IX широко обсуждались фуллериды A_3C_{60} (A – щелочной металл). Вообще-то они всегда считались БКШ-сверхпроводниками. Но после открытия сверхпроводимости Cs_3C_{60} , возникающей под давлением и сменяющей антиферромагнетизм, было подмечено сходство фуллеридов с ВТСП и другими “необычными” сверхпроводниками (рис. 2). Основной вопрос здесь заключается в том, может

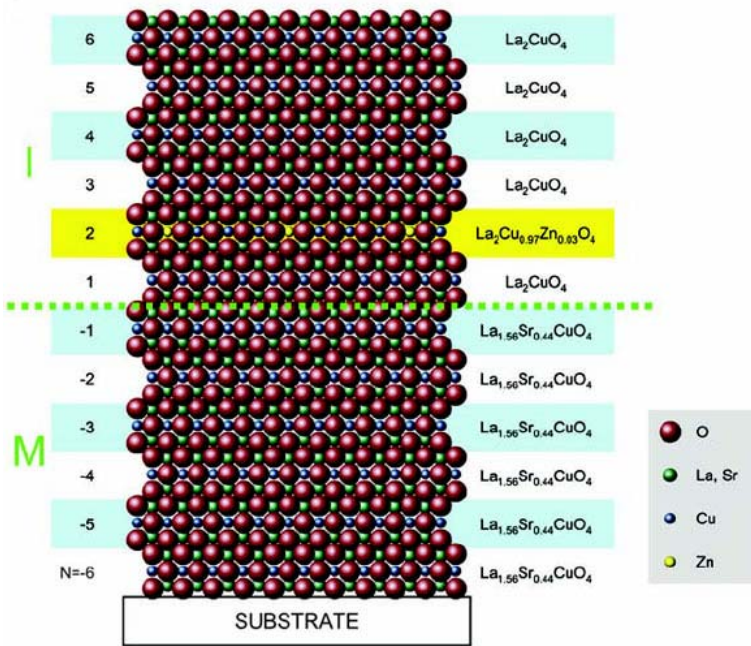
ли изменение кристаллической структуры (при сжатии) привести к качественному изменению структуры электронной. Тут стоит отметить и впечатляющие результаты о достижении $T_c = 20$ К в литии и $T_c = 25$ К в кальции под давлением.

Несмотря на довольно низкую $T_c < 15$ К органических сверхпроводников, ими по-прежнему продолжают заниматься несколько групп. Может быть, кому-то улыбнется удача?

Особо следует сказать о сравнительно недавно появившемся направлении в поиске новых (и модификации известных) ВТСП, связанном с изменением концентрации носителей заряда не путем химического допирования, а за счет сильных электрических полей, что позволяет избежать внесения примесей структурного беспорядка. Будем надеяться, что на M^2S-X нас будут ждать приятные сюрпризы.

По материалам статьи С.В.Чу, Nature Phys. 5, 787 (2009).

Высокотемпературная сверхпроводимость одной медь-кислородной плоскости



Схематическое изображение гетероструктуры $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$.

Купратные ВТСП имеют сильно анизотропную кристаллическую структуру, основным элементом которой являются медь-кислородные плоскости CuO_2 . Возникает вопрос: будет ли сверхпроводящей одна такая отдельно взятая плоскость, и если да, то какова ее критическая температура T_c ? Этот вопрос тем более важен, что многие из современных теорий ВТСП основаны на чисто двумерных моделях. С экспериментальной точки зрения проблема здесь заключается в сложности изготовления ультратонких пленок с совершенной структурой. В семействе La-Sr-Cu-O толщина самых тонких пленок, которые удавалось до сей поры изготовить, равна двум периодам ре-

шетки c [1], что соответствует четырем плоскостям CuO_2 (в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ одна элементарная ячейка содержит два слоя CuO_2). При этом $T_c \approx 10$ К.

В работе [2] сотрудники Brookhaven National Laboratory (США) методом послойной молекулярно-лучевой эпитаксии изготовили пленки $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ (см. рис.), в которых и диэлектрический слой La_2CuO_4 , и металлический слой $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ (оба сами по себе не сверхпроводящие) имели толщину $3c$, то есть включали по 6 плоскостей CuO_2 каждый. Сверхпроводимость в такой системе возникает вблизи $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ границы за счет неоднородного распределения плотности носителей тока (дырок). Причем, как показал тщательный анализ эксперимента и численное моделирование, за сверхпроводимость в основном ответственны только две плоскости CuO_2 , а именно 1 и 2 (см. рис.). Сверхпроводимость плоскости 2 оказалась возможным подавить путем ее селективного легирования цинком. Тогда сверхпроводящей (с $T_c = 18$ К) осталась одна-единственная плоскость 1.

Развитая в [2] технология может быть в дальнейшем использована для изготовления различных устройств на основе ВТСП, в том числе джозефсоновских контактов и полевых транзисторов со сверхтонкими электродами.

1. A.Rufenacht et al., *Solid State Electron.* **47**, 2167 (2003).

2. G.Logvenov et al., *Science* **326**, 699 (2009).

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Температурная зависимость времени жизни теплоизолированных метастабильных кластеров

Основной характеристикой, определяющей термическую устойчивость метастабильного кластера, является энергия E_a активации его распада (или перехода в другой изомер). Если высота минимального из препятствующих распаду энергетических барьеров равна U , то $E_a > U$. Если же существует единственный канал распада, то $E_a = U$. Экспериментально величину E_a находят, измеряя время жизни кластера τ при различных температурах T и используя формулу Аррениуса $\tau^{-1}(T) = A \cdot \exp(-E_a/k_B T)$, где A – частотный фактор с размерностью сек^{-1} . Теоретически зависимость τ от T можно, в принципе, определить путем численного моделирования “жизни” кластера методом молекулярной динамики (“компьютерный эксперимент”). Следует, однако, иметь в виду, что формула Аррениуса справедлива лишь в случае, когда кластер находится в термодинамическом равновесии с окружением. На эксперименте тепловой контакт обеспечивают, например, помещая кластеры в нагретый до определенной температуры “буферный

газ” (как правило, гелий). В теории же для описания термализованных кластеров используют канонический NVT ансамбль. Но часто встречаются ситуации, в которых распад кластера происходит настолько быстро, что его термодинамическое равновесие с окружением не успевает установиться. Это имеет место, например, при фотофрагментации, когда возбужденные лазерным импульсом кластеры не испытывают взаимных столкновений в течение времени $t < 1$ мкс, необходимого для их распада. В этом случае для моделирования динамики кластера используется микроканонический NVE ансамбль, и полная энергия кластера $E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$ (сумма кинетической и потенциальной энергии) остается постоянной в процессе его эволюции. Роль температуры здесь играет так называемая “микроканоническая” (или “динамическая”) температура T_m , которая является мерой кинетической энергии относительного движения атомов в кластере (то есть фактически – мерой энергии возбуждения кластера) и вычисляется по формуле $E_{\text{kin}} = (1/2)k_B T_m (3n - 6)$, где E_{kin} – усредненная по микроканоническому ансамблю (или по времени) кинетическая энергия кластера, n – число атомов в нем.

Возникает вопрос: можно ли для определения энергии активации распада теплоизолированного кластера использовать формулу Аррениуса, просто заменив в ней T на T_m ? Согласно так называемой теории ограниченного теплового резервуара (finite heat bath theory), в которой сам кластер играет роль резервуара для степени свободы вдоль приводящей к распаду координаты реакции, – да, можно. Но с одной оговоркой: вместо T_m в этой формуле должна фигурировать величина $T^* = T_m - E_a/2C$, где $C = (3n - 6)k_B$ – теплоемкость кластера. Для проверки этого утверждения необходимо, во-первых, быть уверенным, что существует единственный канал распада кластера (в противном случае зависимость τ от T , соответственно, τ от T_m становится более сложной), а во-вторых – знать величину E_a для распада по этому каналу. В работе [1] представлены результаты численного моделирования (методом молекулярной динамики) распада азотного кубана N_8 (рис.1), который был предсказан теоретически, но экспериментально пока не наблюдался. Такой выбор объекта моделирования обусловлен, прежде всего, малым числом атомов в кубане (и, соответственно сравнительно большой величиной поправки к микроканонической температуре), а также известными продуктами его распада (четыре молекулы N_2), что облегчает поиск препятствующих распаду барьеров. Еще одной причиной выбора для проверки статистических законов столь экзотического кластера является необратимость распада кубана после перехода через ближайший к локальному минимуму энергии активационный барьер (большинство кластеров этим свойством не обладают и в процессе своей эволюции неоднократно переходят

из исходной конфигурации в соседние метастабильные и обратно, вследствие чего время жизни кластера определить довольно сложно).

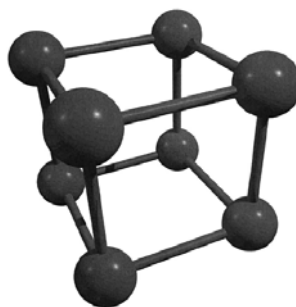


Рис.1. Азотный кубан N_8 .

Моделирование динамики теплоизолированного кубана N_8 вплоть до момента его распада выполнялось следующим образом. В начальный момент времени каждому атому сообщались начальные скорости так, чтобы импульс и момент импульса кластера как целого были равны нулю (частный случай $NVEPJ$ ансамбля). Затем вычислялись действующие на атомы силы. Классические уравнения движения Ньютона решались численно с использованием алгоритма скоростей Верле. Шаг по времени составил $2.72 \cdot 10^{-16}$ сек. Во всем исследованном диапазоне $T_m = 350 - 1000$ К зависимость $\ln(\tau)$ от $1/T_m$ хорошо описывается прямой линией – в соответствии с формулой Аррениуса для микроканонического ансамбля при $T = T_m$. Таким образом, на первый взгляд эта формула хорошо описывает результаты моделирования распада теплоизолированного кубана.

Однако энергия активации распада, определенная по углу наклона аппроксимирующей прямой на рис.2, при этом оказывается равной $E_a = (0.626 \pm 0.022)$ эВ, то есть значительно больше высоты барьера $U = 0.384$ эВ, который кластер преодолевает при распаде. Отсюда можно сделать вывод, что обычная аррениусовская зависимость с $T = T_m$ неприменима к описанию распада теплоизолированного кластера.

Если же в формуле Аррениуса положить $T = T^* = T_m - E_a/2C$ и проанализировать тот же самый набор значений $\ln(\tau)$, но уже не как функцию $1/T_m$, а как функцию $1/T^*$, то оказывается, что зависимость $\ln(\tau)$ от $1/T^*$ тоже очень хорошо аппроксимируется прямой линией, но на этот раз энергия активации равна $E_a = 0.367 \pm 0.013$ эВ – в отличном соответствии с величиной $U = 0.384$ эВ. Заметим, что для изученного диапазона T_m параметр $E_a/2CT_m$, характеризующий величину поправки к T_m , составляет 0.1–0.35, то есть достаточно велик, что, собственно, в конечном счете и позволило авторам [1] обнаружить четкое (далеко выходящее за рамки статистической погрешности) различие функциональных зависимостей τ от T_m с учетом и без учета поправок на конечные размеры теплового резервуара. Таким образом, путем непосредственных расчетов доказано, что теория ограниченного теплового резервуара применима к количественному описанию теплоизолированных кластеров и может использоваться при исследовании быстро протекающих процессов распада кластеров и их взаимодействия между собой.

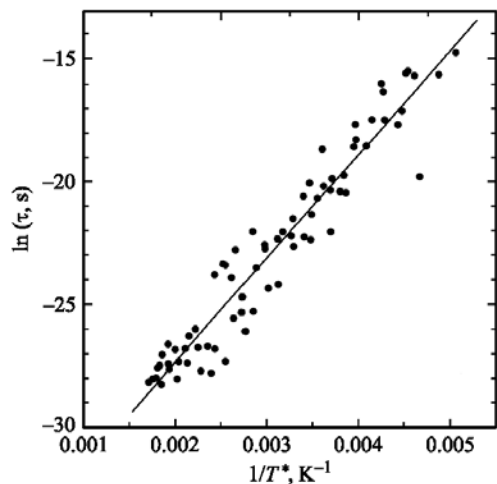


Рис.2. Зависимость логарифма времени жизни τ кубана N_8 (в секундах) от $1/T^*$, где $T^*=T_m-E_a/2C$ (в Кельвинах). Точки - результаты расчета. Сплошная линия – линейная аппроксимация методом наименьших квадратов.

Л.Опенев

1. ФТТ 52, 187 (2010).

Самозалечивание на наноуровне

В августе 2009 г. первые статьи опубликовал “Nanoscale” – новый рецензируемый журнал, посвященный нанонауке и нанотехнологиям [1].

В первом номере журнала опубликован обзор итальянских ученых, посвященный самозалечиванию (self-healing) на наноуровне [2]. Самозалечивание - фундаментальный процесс в естественных системах, где самозалечивающиеся материалы обладают способностью к автономному восстановлению повреждений. Самозалечивание в целом полезно для продления жизненного срока материала, но особенно ценно, когда вмешательство человека затруднено, например, в космосе, или в жестких физических или химических условиях. Этот процесс очень важен и для наноматериалов, которые имеют отличные функциональные свойства, но могут быстро деградировать. Повысить устойчивость может оказаться гораздо сложнее, чем сконструировать наносистему из нескольких функциональных наноструктур, среди которых одна будет выполнять задачу восстановления. Авторы обзора приводят примеры систем, способных к самозалечиванию - как природных, так и созданных человеком, - при этом, конечно, особое внимание уделяется роли наноструктур.

Естественные системы демонстрируют различные элегантные и эффективные механизмы исправления повреждений. Один из примеров – раковина морского ушка (так называется моллюск), (рис.1).



Рис.1. Раковины морского ушка.

Раковины морского ушка не только необыкновенно красивы, но и очень прочны. Раковина на 97% состоит из карбоната кальция $CaCO_3$, но в 3000 раз прочней его благодаря наноструктурным особенностям. Мезослои $CaCO_3$ (структура амазонита) толщиной 0,5 мкм чередуются с наноструктурными слоями белкового “клея” толщиной 20-30 нм. Более того, слои карбоната кальция представляют собой мозаику из отдельных пластинок, скрепленных тончайшей паутиной клейкого белка (рис.2). Он обеспечивает достаточные прочность и связанность отдельных пластинок, в то же время, позволяя им смещаться друг относительно друга. Эти особенности наноструктуры и приводят к самозалечиванию.

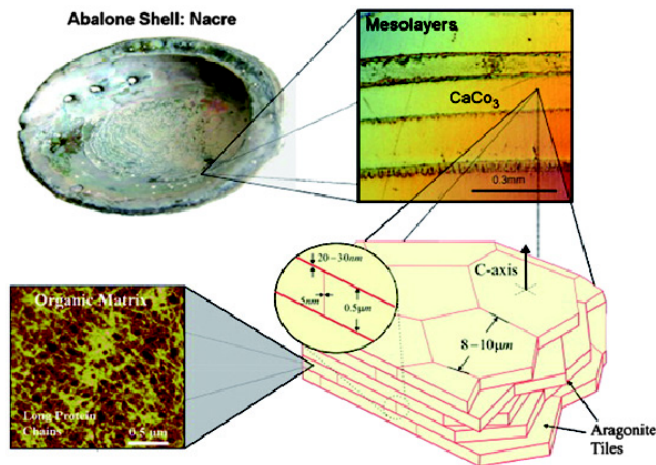


Рис.2. Структура раковины морского ушка (*Haliotis*) [2].

Другой пример самозалечивания – образование на воздухе на поверхности металлов, например, Al, оксидных пассивирующих пленок. Такая пленка предохраняет металл от дальнейшего оксидирования. При механическом повреждении пленки поверхность открытого металла опять оксидируется, и целостность защиты восстанавливается.

Многие другие естественные процессы самозалечивания основаны на самосборке (self-assembly). При помощи самосборки устраняют механические повреждения фосфолипидные мембраны, мицеллы, тиоловые монослои.

Для биологических систем характерны процессы самосборки, самоорганизации и самовоспроизведения. Самозалечивание и самовоспроизведение - взаимосвязанные свойства живых организмов. Известно, что ежедневно в молекулах ДНК каждой клетки человеческого тела около 100 000 звеньев повреждаются за счет разнообразных клеточных процессов и вредных внешних воздействий. В клетках функционируют системы “ремонта”, устраняющие эти повреждения. Первый шаг – детектирование ошибки, затем начинается ее исправление. Авторы [2] приводят примеры различных механизмов, в которых задействованы специальные ферменты (фотореактивация, осуществляемая с помощью фотолиазы; вырезание поврежденных оснований или нуклеотидов и замена на правильные с помощью полимеразы или

гликозилазы и др.). Когда восстановление на клеточном уровне невозможно, включается механизм апоптоза (запрограммированной гибели клеток). Это, тем не менее, отличный механизм восстановления для организма в целом.

Самозалечивание биологических тканей имеет огромное значение в процессе восстановления поврежденных тканей и органов, без этого было бы невозможно какое-либо заживление. В качестве примера, демонстрирующего сложность самозалечивания тканей, авторы приводят рану кожи. Кожа состоит из 2 главных частей – наружного слоя (эпидермиса) и внутреннего, более толстого (дермы), богатого кровеносными сосудами и нервными окончаниями. После ранения образуется сгусток фибрина (белка, который составляет основу тромба при свертывании крови и остановке кровотечения), затем идут основные стадии заживления, частично перекрывающиеся во времени, - воспаление, формирование временной гранулематозной ткани, реконструкция ткани; наконец, восстанавливается эпидермис (рис. 3).

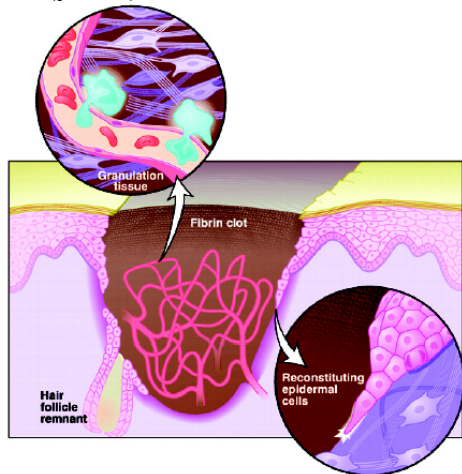


Рис.3. Схема заживления кожи.

В настоящее время искусственным системам далеко до биологических аналогов. Создание самозалечивающихся материалов человеком всё ещё находится на ранней стадии развития. Тем не менее, нанотехнологии уже помогли повысить долговечность и стойкость материалов. Авторы [2] приводят наиболее интересные, на их взгляд, примеры следующих классов материалов: самособирающиеся материалы, материалы с памятью формы и материалы, способные к ответным химическим реакциям или обратимому связыванию.

К первому классу относятся нанокompозитные мембраны, полученные послойной сборкой полимерных слоев и слоя наночастиц. Например, мембраны толщиной 35-55 нм, диаметром сотни микрон, с центральным слоем, содержащим 13 нм – частицы золота [3]. Этот слой находится между чередующимися слоями двух полиэлектролитов. После пластической деформации свойства мембраны автономно и полностью восстанавливаются в течение нескольких часов благодаря обратимому про-

цессу самоорганизации полимер-наночастица. Специфическая многослойная структура, повышенная из-за внутреннего слоя наночастиц подвижность полимерных цепей и наличие обратимых связей между цепочками полиэлектролита обеспечивают мембране свойство самосборки.

Наночастицы могут также быть использованы как мобильные “целители” в твердых и жидких средах. В нескольких работах было показано, что наночастицы, внедренные в полимерные матрицы, могут мигрировать к поврежденной области (рис.4). Важными параметрами являются размер и форма наночастиц и функционализация поверхности. Такая спонтанная перколяция может быть использована для восстановления функциональных свойств, например, электропроводности.

К этому же классу можно отнести и “частицы Януса” (названные так в честь двуликого бога Януса) - частицы, по меньшей мере, две части которых имеют резко отличающиеся физические или химические свойства. Авторы обзора приводят пример наночастиц Януса, состоящих из гидрофильной и гидрофобной “половинок”. Такие наночастицы могут стабилизировать поры в бислоиных липидных (клеточных) мембранах. При внешнем воздействии на мембрану в водной среде происходит самосборка частиц по краям поры (гидрофильными частями в раствор внутри поры, гидрофобными – к мембране). Когда натяжение прекращается, пора закрывается. Локализация наночастиц позволяет материалу повторно открывать поры при небольшом внешнем воздействии и закрывать их, не нарушая целостности мембраны.

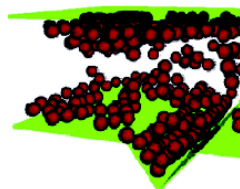


Рис.4. Миграция наночастиц из матрицы полимера в бороздку на подложке.

Другой класс искусственных материалов, способных к самозалечиванию, - это материалы, восстанавливающие первоначальную форму после пластической деформации. Правда, для этого требуется внешний иницирующий фактор, например, повышение температуры. Тем не менее, такие материалы представляют оригинальный, не биомиметический подход к созданию самозалечивающихся материалов. Широко известный пример - NiTi сплав, или нитинол, у которого эффект памяти формы основан на фазовом переходе. Но есть и другие материалы, среди которых для использования на наноуровне наибольший интерес представляют полимерные гидрогели, восприимчивые к свету, температуре и pH среды.

Результаты математического моделирования предсказывают, что материалы с эффектом памяти формы можно найти на наноуровне – это нанопроволочки из золота, меди, никеля, которые должны восстановить свою длину после действия растяги-

вающего напряжения. Экспериментальных подтверждений пока нет.

Большой класс самозалечивающихся материалов для восстановления структурных свойств или защиты поверхности использует химические процессы. Они могут начаться автономно или под действием внешнего фактора. Один из примеров - многослойные покрытия для защиты “органической” электроники от влажного воздуха [4]. У оксидных покрытий, которые обычно используются для этой цели, нет достаточной гибкости, вследствие чего часто образуются трещины. Новые покрытия состоят из оксидных пленок, чередующихся с пленками из полимерных волокон. В полимерные пленки введены микрочастицы $TiCl_4$, которые при повреждении внешней защитной пленки реагируют с кислородом и влагой воздуха, образуя “комки” TiO_2 , заполняющие трещину (рис.5). В этой системе самозалечивание запускается непосредственно повреждением.

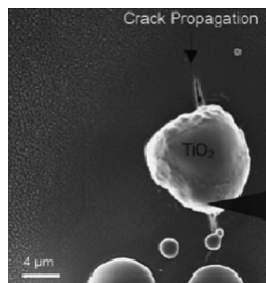


Рис.5. Микротрещина залечивается TiO_2 , образовавшимся при реакции $TiCl_4$ с воздухом.

Хорошо известны автономные химические реакции залечивания, которые используются для защиты от коррозии (как в нержавеющей стали). Новые подходы

предлагают нанотехнологи. Один из них – использование нанопористых покрытий, импрегнированных антикоррозионными присадками (например, бензотриазолом). При повреждении поверхности диффузия молекул ингибитора из пористого слоя обеспечивает защиту. Другой подход состоит в использовании наноконтейнеров, из которых медленно освобождается ингибитор коррозии. Для таких наноконтейнеров подходят, например, природные нанотрубки из глинистого минерала галлуазита.

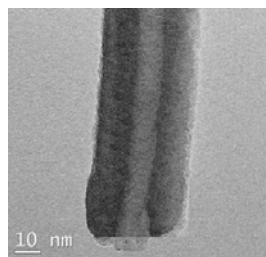


Рис.6. Нанотрубка галлуазита (эмпирическая формула $Al_2Si_2O_5(OH)_4$).

Третий подход – инкапсулирование бензотриазола в слой полиэлектролита, полученные послойной сборкой.

Выход ингибиторов коррозии управляется самой коррозией - она сопровождается локальными изменениями pH, к которым чувствительны полиэлектролиты (причем разные – к разным pH). Когда процесс коррозии прекращается, pH возвращается к прежней величине, и выход ингибиторов из слоя полиэлектролита прекращается. Этот подход уже применен в разных вариантах – в пленочном и с использованием нанокомпозита, состоящего из нанокапсул полиэлектролита в полимерной матрице. Использование наночастиц имеет преимущества – можно поместить в одно и то же покрытие контей-

неры, восприимчивые к разным pH. Они будут действовать и как ингибиторы, и как детекторы повреждений.

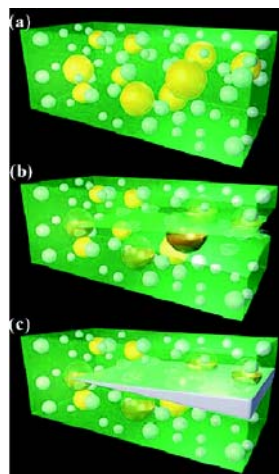


Рис.7. Самозалечивание композита, состоящего из микрокапсул с катализатором (желтые), контейнеров с залечивающей добавкой (белые) в матрице (зеленая).

В обзоре [2] приведены примеры создания самозалечивающихся полимеров. Идея авторов [5] заключается в использовании контейнеров с мономерами и катализаторов полимеризации. Они помещаются в полимерную матрицу. Когда образуется трещина, мономер диффундирует к области повреждения, встречается с катализатором – начинается полимеризация. Схема залечивания приведена на рис. 7.

Более детально в обзоре [2] рассмотрено самозалечивание наночастиц золота при лазерном облучении, так как это редкий пример функционального материала, обладающего свойствами самовосстановления. Наноматериалы, описанные выше, в основном способны залечить только структуру. В какой-то мере функциональные свойства могут быть восстановлены с помощью частиц Януса, но экспериментальная работа еще впереди. Однако для нанотехнологии очень важно восстановление именно функциональных свойств, которые могут быстро ухудшиться под воздействием света, тепла, кислорода окружающей среды. Авторы [2] создали наноматериал, состоящий из наночастиц золота с добавлением Zn-фталоцианинов, который длительное время отлично работает как оптический ограничитель при лазерном воздействии. Обычно эти свойства ухудшаются, так как под воздействием лазерных импульсов наночастицы золота распадаются на более мелкие. Присутствие Zn-фталоцианинов способствует их агрегации. При последующих лазерных импульсах агрегаты расплавляются, образуя новые сферические наночастицы золота, готовые к дальнейшей работе.

Конечно, в настоящее время существуют огромные различия между природными, особенно биологическими, и искусственными самозалечивающимися материалами. Это динамика и сложность процессов самозалечивания, их иерархическая структура, функциональное резервирование, которое обеспечивает работу биологической системы во время самозалечивания. Искусственные материалы пока довольно простые. Тем не менее, сложные процессы в живых организмах, по словам авторов [2], могут служить источником вдохновения для разработки аналогичных механизмов на наноуровне. Реализация самозалечивающихся наноматериалов может

оказаться важным шагом на пути создания самовоспроизводящихся наносистем.

О.Алексеева

1. www.rsc.org/nanoscale
2. V.Amendola et al., *Nanoscale* **1**, 74 (2009).
3. C.Jiang et al., *Nature Mater.* **3**, 721 (2004).
4. H.A.Liu et al., *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3620 (2008).
5. J.P.Youngblood et al., *MRS Bulletin* **33**, 732 (2008).

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Механизм спилловера и проблема запасаения водорода на графите

Проблема хранения и транспортировки водорода с помощью углеродных наноструктур довольно часто освещается в современной литературе. Известно, что количество запасаемого водорода можно увеличить посредством допирования наноматериалов металлами платиновой группы (Pt, Pd), а также путем их “смешивания” с соответствующими катализаторами, например, Pt/C или Pd/C. По мнению авторов работы [1], для более глубокого понимания принципов запасаения водорода углеродными системами, допированными металлами, необходим детальный анализ механизма спилловера (spillover – перетекание), включающего ряд элементарных этапов: диссоциацию молекулярного водорода на металлических наночастицах, мигрирование атомов H на углеродную подложку и их распространение по всей поверхности материала.

С помощью расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) авторы рассмотрели механизмы миграции атомов водорода с платиновых кластеров на атомы кислорода, хемисорбированные на поверхности графита; диффузию атомов H на O-модифицированном графите и на оксиде графита; образование воды и формирование молекулярного водорода из OH-групп. DFT-расчеты выполняли с помощью программного пакета TURBOMOL с использованием B-P86 функционала и def2-TZVP базиса для всех типов атомов. Для моделирования платиновой наночастицы использовали кластер Pt₄, а поверхность графита моделировали посредством молекулы коронена C₂₄H₁₂ (рис. 1) или плоской полициклической молекулы C₄₂H₁₆ (рис. 2). Авторам удалось продемонстрировать, что в случае заселенности поверхности графита атомарным кислородом реализации спилловера не препятствуют значительные энергетические барьеры. Детальный анализ показал, что атомы водорода способны мигрировать с кластера платины на эпокси-группы находящиеся на поверхности коронена (рис. 1) и могут рассеиваться на кислороде, “перепрыгивая” с атома на атом, в результате чего образуются и диссоциируют гидроксильные группы (рис. 2). Именно этот механизм и позволяет водороду оставаться на графите в виде связанных с поверхностью OH-радикалов. Авторы предполагают, что, увеличив покрытие по-

верхности графита атомами кислорода, станет возможным запасаение большого количества водорода, в этом случае на каждый атом O на поверхности будет приходиться атом H. Более того, при насыщении поверхности графита атомарным кислородом некоторое количество молекулярного водорода сможет удерживаться поверхностью с помощью физсорбции. Еще одним интересным результатом исследования стало обнаружение механизма образования воды посредством взаимодействия OH-групп на графитовой плоскости.

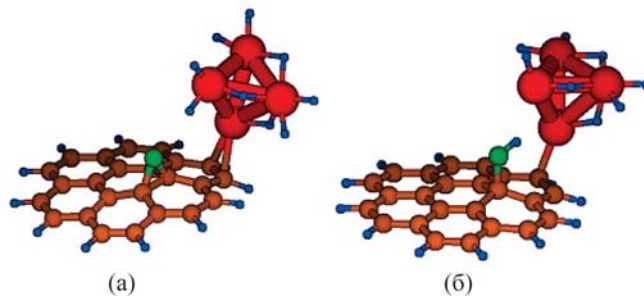


Рис. 1. Процесс “перетекания” атома водорода с платинового кластера на связанный с поверхностью коронена атом кислорода: а - начальная конфигурация, б - конечная конфигурация.

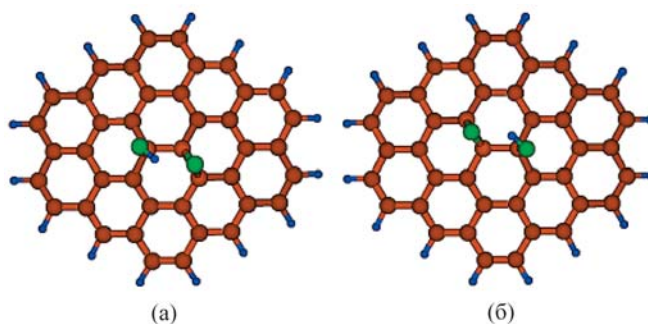


Рис. 2. Процесс “перетекания” атома водорода с одного атома кислорода на другой: а - начальная конфигурация, б - конечная конфигурация.

Авторы надеются, что проделанная ими работа не останется без внимания, и дальнейшие экспериментальные исследования подтвердят рассмотренный в работе [1] механизм миграции и запасаения водорода на графите.

М. Маслов

1. G.M.Psofogiannakis, G.E.Froudakis, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15133 (2009).

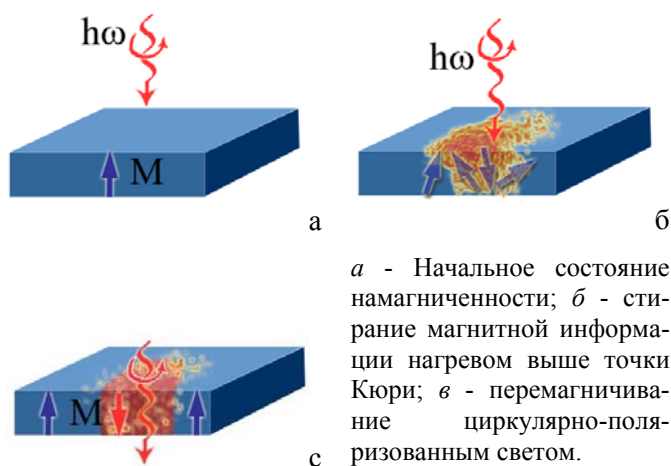
МАГНИТЫ

Перемагничивание светом: разрушим до основания, а затем...

Процесс перемагничивания, лежащий в основе магнитной записи информации, как правило, требует значительного времени: генерация магнитного поля с помощью импульса тока в индуктивном элементе, прецессия спинов в магнитном поле и установление нового состояния равновесия под действием диссипативных сил – все эти процессы характеризуются некоторыми временными задержками, которые занимают минимум несколько наносекунд. Группа

ученых из Radboud Univ. (Нидерланды) в сотрудничестве с российскими, британскими, германскими и японскими коллегами продемонстрировали возможность магнитной записи/считывания с помощью светового импульса, всего за 30 пикосекунд.

Под действием света среда записи сначала нагревается выше температуры магнитного упорядочения – точки Кюри (рис. 1а). Старое магнитное состояние в облучаемой области забыто (рис. 1б), а то, что появится после остывания, зависит от магнитного поля, действующего во время зарождения нового состояния. Это магнитное поле порождает тот же импульс света, задающий новое направление намагниченности, противоположное старому (рис. 1в).



а - Начальное состояние намагниченности; б - стирание магнитной информации нагревом выше точки Кюри; в - перемагничивание циркулярно-поляризованным светом.

Каким образом свет может исполнять роль магнитного поля? Известно, что намагниченная среда способна вращать плоскость поляризации (магнитооптический эффект Фарадея). В то же время, как предсказал Л.П. Питаевский в 1960 г. [2], возможен и обратный эффект: циркулярно-поляризованный свет намагничивает среду. Появляющееся эффективное магнитное поле, направленное на рисунках вниз, пропорционально интенсивности света, так что при плотности энергии в единицы джоулей на квадратный метр под действием короткого импульса длительностью 100 фемтосекунд в магнитной среде рождается магнитное, достигающее 20 Тл [1]. Изменение состояния поляризации света с правополяризованного на левополяризованное меняет направление эффективного магнитного поля на 180 градусов.

Наблюдение процесса переключения осуществлялось с помощью второго импульса меньшей интенсивности. Меняя задержку между импульсом накачки и пробным импульсом, авторам [1] удавалось проследить процесс переключения с временным разрешением в единицы пикосекунд.

Здесь надо отметить, что намагничивание светом не является новостью, и было продемонстрировано той же командой еще в 2007 г. [3]. Необычным в этой ситуации является использование для скорейшего переключения именно теплового воздействия, которое ранее считалось слишком инерционным

(оно занимало время не меньше 1 нс) и противопоставлялось намагничивающему действию света. Однако, если говорить не о разогреве решетки, а о гораздо менее инерционном процессе разогрева электронного газа, температура которого достигает 1000 К уже на субпикосекундном интервале, вследствие малой теплоемкости электронного газа и большой величины электрон-фононного взаимодействия. Таким образом, подобный способ перемагничивания по быстрдействию опережает даже рекорды, полученные с помощью импульсов спинового тока (время переключения ~100 пс) [4].

А.Пятаков

1. K.Vahaplar et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 117201 (2009).
2. Л.П.Питаевский, *ЖЭТФ* **39**, 1450 (1960).
3. C.D.Stanciu, et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 237601 (2007).
4. T.Devolder et al., *J. Appl. Phys.* **98**, 053904 (2005).

ФУЛЛЕРЕНА И НАНОТРУБКИ

Синтез однослойных углеродных нанотрубок регулируемого диаметра

Для прикладного использования углеродных нанотрубок (УНТ) необходимо научиться синтезировать нанотрубки с заданными характеристиками. А поскольку основные характеристики УНТ определяются их геометрией (диаметр, хиральность), становится актуальной проблема получения нанотрубок заданной геометрии. Для решения этой проблемы необходимо установить, какие параметры синтеза УНТ определяют геометрию нанотрубок. В работе [1] группы исследователей из Peking Univ. (КНР), показано, что важнейшим параметром, который определяет диаметр однослойных УНТ, синтезируемых методом химического осаждения паров (CVD), является температура синтеза. Эта находка позволила авторам регулировать диаметр синтезируемых УНТ в диапазоне около 25% в результате изменения температуры синтеза.

В качестве подложки авторы использовали кремниевую пластину, покрытую слоем диоксида кремния толщиной 800 нм, а в качестве катализатора - наночастицы железа, которые образовывались на подложке в результате разложения коллоида $Fe(OH)_3$ в потоке Ag/H_2 (5/3) при температуре 900°C. Подложку, покрытую частицами катализатора, помещали в цилиндрический кварцевый реактор диаметром 3.7 см, через который пропускали аргон, насыщенный парами этилового спирта.

Параметры однослойных УНТ, выращенных в различных температурных режимах, изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа, микроспектрометра комбинационного рассеяния (КР) и атомного силового микроскопа. Положение в спектре КР нанотрубки линии, соответствующей радиальной “дышащей” моде колебаний, несет информацию о ее диаметре, причем разрешающая

способность микроспектрометра такова, что возможно определение характера изменения диаметра вдоль нанотрубки. Результаты измерений, представленные в виде диаграмм на рисунке, указывают на связь между температурным режимом синтеза и диаметром синтезируемых нанотрубок.

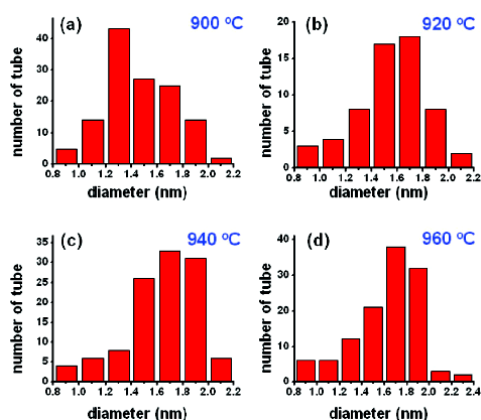


Рис. Распределение нанотрубок, синтезируемых при различных температурах, по диаметрам.

Как видно, с ростом температуры синтеза возрастает средний диаметр синтезируемых нанотрубок: от 1.45 нм при 900°C до 1.57 нм при 960°C. Полученные результаты могут быть положены в основу синтеза однослойных нанотрубок с желаемым средним диаметром.

А.Елецкий

1. *Y.Yao et al., J. Phys. Chem. C 113, 13051 (2009).*

Нанокompозиты на основе углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки (УНТ) давно рассматриваются в качестве эффективного средства повышения потребительских характеристик полимерных материалов. Разработка нового класса нанокompозитов в результате добавления УНТ в полимеры могло бы привести к созданию нового класса материалов, сочетающих в себе легкость и гибкость полимеров с высокой прочностью, электропроводностью и теплопроводностью УНТ. Основная проблема, стоящая на пути решения этой задачи, связана с трудностью сопряжения поверхности нанотрубки с полимерной матрицей. При отсутствии такого сопряжения механическая нагрузка, сообщаемая материалу, не передается нанотрубке, которая ведет себя в полимере подобно волосу в пироге, свободно передвигаясь по объему внутри материала. Еще одна проблема, затрудняющая создание композитных материалов полимер/УНТ, связана с необходимостью однородного заполнения материала нанотрубками. В силу запутанной структуры, присущей большим объемам УНТ, однородность заполнения обычно невысока. Наиболее эффективный подход к решению проблемы сопряжения связан с функционализацией нанотрубок, т.е. с присоединением к их поверхности функциональных химических групп. Это может

способствовать более эффективному взаимодействию УНТ с материалом полимера. Однако такой подход не обеспечивает равномерное заполнение полимера нанотрубками. Группа исследователей из нескольких университетов Тайваня [1] подошла к решению приведенных выше проблем, используя сочетание функционализации УНТ, обеспечивающей сопряжение, с сокращением их продольного размера, облегчающим равномерное заполнения полимера нанотрубками.

В качестве исходного полимера использовали фенольную смолу, полученную в результате полимеризации фенола в формалине (плотность смолы - 0.337 г/см³, температура плавления 84°C). В качестве добавки использовали многослойные УНТ (диаметр 20–40 нм, длина 5–15 мкм, чистота 95–98%). Функционализация нанотрубок проводили различными методами. В одном из них 1 мг нанотрубок погружали в 10 мл этанола, содержащего 1% (по массе) поверхностно-активного вещества SDS (додецилбензолсульфонат натрия). После ультразвуковой обработки и центрифугирования раствора в течение 30 мин удалось покрыть поверхность нанотрубок SDS. Полученную суспензию просушивали в печи. Другой метод основан на обработке нанотрубок в смеси серной и азотной кислот (1:3). 0.53 г УНТ заливали 40 мл этой смеси и помешивали в течение 3 ч при температуре 50°C. Это приводило к присоединению карбоксильных групп к поверхности нанотрубок. Полученный образец (с-УНТ) фильтровали через мембранный фильтр (диаметр пор 0.47 мкм), промывали деионизованной водой и просушивали в вакуумной печи при температуре 100°C. Исследования, выполненные с помощью ТЕМ, показали, что трубки в с-УНТ обладали открытыми концами, а их длина оказалась много меньше как исходных, так и характерных для SDS-УНТ величин.

Для получения нанокompозитов мелкодисперсную фенольную смолу вводили в хорошо перемешанную суспензию, содержащую либо исходные, либо функционализированные УНТ, и перемешивали в течение 12 ч. Для удаления растворителя полученная смесь нагревали до 75°C. Затем полученные образцы помещали в форму, нагретую до температуры 125°C и под давлением около 60 атм. нагревали до 170°C со скоростью 0.5°C в мин. В результате получали брикеты нанокompозита размером 8x8x0.5 мм³ либо 50x8x0.5 мм³, на которых измеряли теплопроводность и электропроводность. Измерения показали существенное снижение сопротивления образца с увеличением содержания нанотрубок. При этом зависимость сопротивления образцов с-УНТ от количества введенных нанотрубок является монотонно падающей функцией, в то время как для образцов SDS-УНТ эта функция достигает минимума примерно при 1.5%. Что же касается коэффициента теплопроводности, то его зависимость от

количества УНТ оказалась линейно возрастающей функцией, вид которой практически нечувствителен к типу нанотрубок. При добавлении в полимер 2.5 масс. % УНТ коэффициент теплопроводности всех образцов увеличился примерно на 60%.

А.Елецкий

1. *C.Gau et al., Jap. J. Appl. Phys. 48, 06FF10 (2009).*

ФИНАНСИРОВАНИЕ И РЫНОК

Физика и деньги

Почти отпыхал финансовый кризис. Сгорело несколько банков, рухнуло сколько-то финансовых пирамид. Кто-то, наверное, остался в плюсе. Большинство отделалось испугом и мелкими неприятностями и теперь, когда окончание кризиса не за горами, начинает оглядываться вокруг – где же деньги? Куда они подевались и – вечный вопрос – кто виноват?

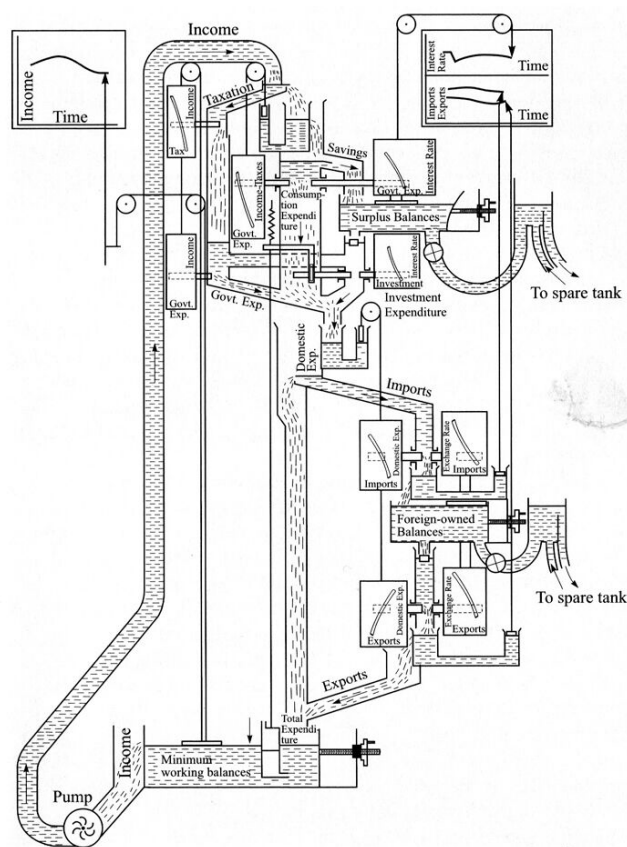
Но на то вечный вопрос и вечный, что окончательного ответа на него нет. От поколения к поколению находятся частные ответы – виноваты МММ, или Fanny Mae, а то и Чубайс. А нужда в деньгах как была, так никуда и не девается. Причем, можно было бы понять, если бы денег не хватало только лично нам – на слой масла потолще, на автомобиль не ржавый. Так ведь нет – нет денег на пенсии, на поликлиники; из того, что касается нас напрямую – нет денег на науку, хотя руководство не устаёт твердить, что только в технологиях, в экономике знаний спасение России.

Как бы вот так взять да рассчитать, чтобы на нужные и благородные дела хватало, а остальным – тоже не жалко, если конечно, останется. У моих знакомых (в среднем, людей весьма грамотных) через одного случалась в жизни полоса, когда, заполучив новый компьютер, человек вдруг решал просчитать потоки денег, предвосхитить колебания курсов и ... Но как-то никто в этом не преуспел. Вечные проблемы с появлением нового компьютера не решаются.

В качестве иллюстрации того, что проблема как минимум, не сегодняшняя, приведу факт, почерпнутый из сети [1,2]. Собственно, желание поделиться с коллегами этим фактом и было движущим началом для написания этой статьи. Оказывается, попытка создать машину, моделирующую ход денежных потоков, была реализована новозеландским инженером-физиком Биллом Филипсом еще в конце 40-х годов прошлого века. Идея машины ясна из представленного рисунка. Роль денег в машине играет обыкновенная вода. Например, накопления – это просто емкость с водой, а налог – это дополнительный штуцер в баке, из которого накопленная вода потихоньку выливается. Изменение ставки налога моделируется открытием или закрытием соответствующего вентиля, и т.д. Замечательная идея! Вместо законов экономики использовать ясные, простые, и главное, однозначные законы физики. Глядя из нашего сегодняшнего дня на это произве-

дение искусства середины прошлого века, восхищаешься и самой идеей и скрытой эстетикой, заложенной в этой машине. А вот однозначность расчетов представляется явным дефектом системы. Кто бы стал всерьез заниматься финансами, если бы там было все ясно и прозрачно?

Тем не менее, машина была продемонстрирована в высшей Лондонской школе экономики, имела успех, и даже “внедрение” – были изготовлены 14 экземпляров моделирующей машины, в том числе для Ford Motor Company, для университетов Гарварда, Оксфорда, Кембриджа, для Национального банка Гватемалы. Утверждается, что в настоящее время остались два работающих экземпляра, в том числе один – в Государственном резервном банке Новой Зеландии. Замечу, кстати, что не было слышно, чтобы Новая Зеландия сильнее других пострадала во время последнего кризиса.



Правда, со времени создания машины Филипса кое-что изменилось. В научном обиходе утвердилось понятие хаотической системы, предсказать будущее состояние для которой в принципе невозможно. Нет доказательств, что финансовая система принадлежит именно к таким, зато строго показано, что система всего с двумя степенями свободы (например, маятник, прицепленный к маятнику) при наличии нелинейности уже является именно такой непредсказуемой хаотической системой. Что сложнее – два маятника или мир финансов – решите сами.

Так что со времени этого журчащего компьютера объективно мы продвинулись мало. Как не могли

предвидеть кризисы, так и сейчас не в состоянии. А вот субъективно – по смелости порыва, по готовности взяться за незнакомое дело – даже, пожалуй, отстали. Только деньги, как и раньше, как утекали мимо и неизвестно куда – так и утекают. На физику, несмотря на все произносимые сверху мантры о высоких технологиях, не хватает.

М.Компан

1. <http://judson.blogs.nytimes.com/2009/06/02/guest-column-like-water-for-money/>

2. <http://mediaplayer.group.cam.ac.uk/component/option,mediadb/task,play/idstr,CU-AllanMcRobie-Phillips2004/vv,-2/Itemid,26>

ВЕСТИ С КОНФЕРЕНЦИЙ

Нанoeлектроника в Липках

5-9 октября с.г. года в подмосковном пансионате Липки прошла очередная конференция “Микро - и нанoeлектроника” (ICMNE’2009). Эта серия конференций возникла по инициативе академика К.А. Валиева. Первая конференция в 1994 г. была российской, с 1998 г. проводилась с участием зарубежных ученых, а с 2001г. она официально стала международной.

Время (первая неделя октября) и место проведения (пансионат Липки в окрестностях Звенигорода) выбраны не случайно. Они дают возможность российским участникам посетить конференцию, не выходя за рамки обычных командировочных расходов. Этому способствуют также гранты и спонсоры. Небеса одобряют выбор: во время конференции всегда стоит хорошая погода.

На конференции было представлено много интересных докладов. Обозревать их не входит в цели настоящего сообщения. Остановимся только на двух: первый сделал академик Ю.В. Гуляев, второй доклад хотя и планировался, но не состоялся, - это доклад академика Г.Я Красникова.

Мы знаем о большом вкладе российских ученых в изобретение новых устройств нанoeлектроники.

Например, одноэлектронный транзистор был предложен сотрудниками МГУ Д.В. Авериним и К.К. Лихаревым, графен был впервые исследован сотрудниками ИПТМ РАН А.К. Геймом и К.С. Новоселовым, работа спинового транзистора основана на спин-орбитальном взаимодействии Ю.А. Бычкова и Э.И. Рашбы (ИТФ РАН им. Л.Д. Ландау). Ю.В. Гуляев рассказал о том, что и углеродные нанотрубки были впервые исследованы в качестве эмиттеров в ИРЭ РАН.

ОАО “НИИМЭ Микрон” (Зеленоград), генеральным директором которого является Г.Я. Красников, является одним из самых главных оазисов в российской микроэлектронике. Освоена технология 0.18мкм. В ближайших планах переход на технологию 90нм. Продукция предприятия знакома всем – это, в частности, чипы в билетах московского метро. Все оборудование закупается за границей, причем, вместе с технологией, которая неукоснительно соблюдается. Это, безусловно, достижение и пример разумного вложения государственных средств в высокотехнологическое производство.

Однако, участники остро чувствовали огромный разрыв между фундаментальными исследованиями и производством. Выделяемых средств на фундаментальные исследования хватает сейчас только на поддержание настроения, но не на получение важных практических результатов.

В.Вьюрков

Подробности на сайте: <http://www.icmne.ftian.ru/>

Научная сессия ОФН РАН, посвященная 70-летию ИЗМИРАН, 25 ноября 2009 г. (11-00)

(ИЗМИРАН им. Н.В. Пушкина, конференц-зал,
г. Троицк Московской области)

Web: <http://www.gpad.ac.ru/>

Экспресс-бюллетень ПерсТ издается совместной информационной группой
ИФТТ РАН и РИЦ «Курчатовский институт»

Ответственный редактор: И.Чугуева, e-mail: irina@issp.ras.ru

Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин

В подготовке выпуска принимали участие: О.Алексеева, В.Вьюрков, А.Елецкий,

М.Компан, М.Маслов, Л.Опенов, А.Пятаков

Компьютерный ввод, макет: И.Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64^а