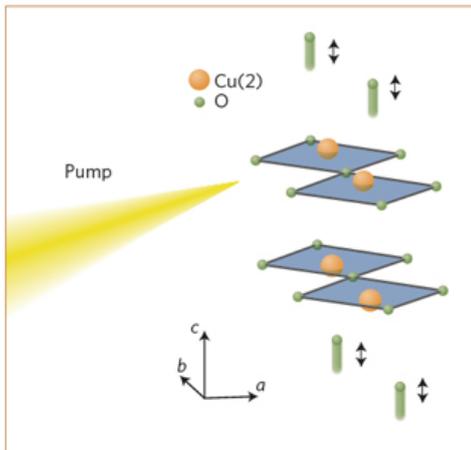


В этом выпуске:

## СВЕРХПРОВОДНИКИ

### На пути к комнатотемпературной сверхпроводимости

Несмотря на усилия большого числа исследовательских групп по всему миру, рекорд критической температуры купратных ВТСП ( $T_c = 134$  К в  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ ) не удается побить вот уже более 20 лет. Стандартный подход к поиску новых купратов заключается в переборе различных химических составов этих слоистых соединений. И выходит как в том анекдоте: ищут там, где светлее. Может быть, пришла пора изменить стратегию?



Резонансный световой импульс возбуждает колебания апиальных атомов кислорода, амплитуда которых достигает нескольких процентов от периода решетки.

В работе [1] (Германия, США, Великобритания) получен очень интересный результат: при облучении недодопированного купрата  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  с  $T_c = 50$  К интенсивными ИК-импульсами (что приводило к возбуждению колебаний апиальных атомов кислорода, см. рис.) на короткое время возникало состояние с аномально высокой проводимостью. В этом состоянии на спектре отражения оптического излучения присутствовала особенность, отвечающая джозефсоновскому плазменному резонансу – признаку сверхпроводимости. Эффект имел место при температуре как ниже  $T_c$ , так и выше – вплоть до комнатной. Что это было – динамическая стабилизация сверхпроводимости (вспомним маятник Капицы) или следствие подавления конкурирующих несверхпроводящих взаимодействий за счет возбуждения фононов? Нет ответа. В любом случае эффект существенно неравновесный.

По материалам заметки  
“Dynamic stabilization?”,  
N.P.Armitage, *Nature Mater.* **13**, 665 (2014).

1. W.Hu et al., *Nature Mater.* **13**, 705 (2014).

И далее ...

- 2 Энергетические щели в высокотемпературных купратных сверхпроводниках

Электронная структура недодопированных купратных ВТСП в нормальном состоянии

### ГРАФЕН

- 3 Холловские состояния в двухслойном графене

Графен для нейрохирургов

### КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

- 5 Трехмерный топологический дираковский полуметалл  $\text{Cd}_3\text{As}_2$

- 6 Конструирование идентичных квантовых точек иглой СТМ

### НАНОМАТЕРИАЛЫ

- 7 Одежда из УНТ защитит от нервно-паралитических отравляющих веществ

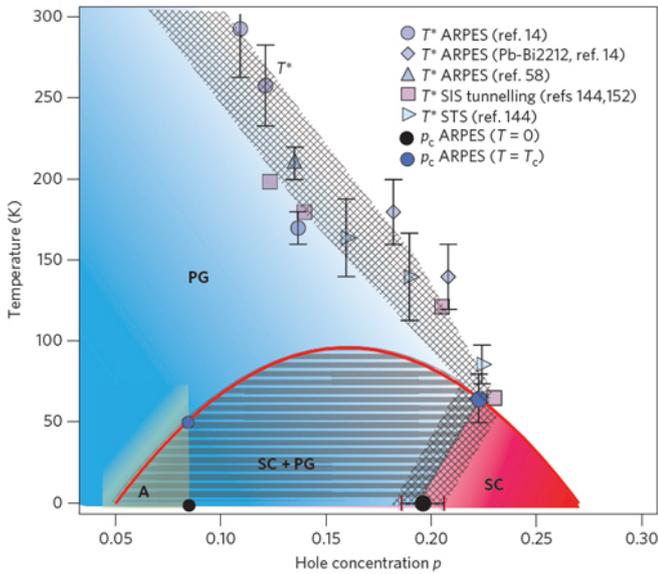
- 8 Еноляты против оксидов: кислородная функционализация графена

### НАНОТЕХНОЛОГИИ

- 9 Провода и аккумуляторы в одном флаконе

## Энергетические щели в высокотемпературных купратных сверхпроводниках

Природа псевдощели в купратных ВТСП и ее возможная связь со сверхпроводящей щелью остаются предметом дискуссий. Обзорная статья [1] в июльском выпуске *Nature Physics* посвящена обсуждению результатов, полученных при исследовании этих энергетических щелей посредством фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES), которая за последние годы была существенно усовершенствована. Детальный анализ ARPES-спектров при различных температурах и концентрациях носителей привел авторов к выводу о том, что псевдощелевая фаза не имеет отношения к сверхпроводимости, в том числе к некогерентным куперовским парам, а представляет собой, скорее всего, зарядоупорядоченное состояние со своим параметром порядка. Псевдощель и сверхпроводимость конкурируют друг с другом, что приводит к усложнению общепринятой фазовой диаграммы купратов (см. рис.).



Фазовая диаграмма купратов по версии авторов [1].

“Сверхпроводящий купол” разбивается на три области: 1) при концентрации дырок  $p < 0.076$  щель присутствует на всей поверхности Ферми; 2) при  $0.076 < p < 0.19$  псевдощелевая и сверхпроводящая фазы сосуществуют; 3) при  $p > 0.19$  имеет место  $d$ -волновая сверхпроводимость без псевдощели (хотя не исключено наличие последней при  $T > T_c$ ). Область  $p > 0.22$  требует дополнительных исследований (при  $p = 0.22$  температура появления псевдощели  $T^*$  сравнивается с  $T_c$ ).

Л. Опенов

1. M.Hashimoto et al., *Nature Phys.* **10**, 483 (2014).

## Электронная структура недодопированных купратных ВТСП в нормальном состоянии

Для понимания природы сверхпроводимости купратных ВТСП нужно сначала разобраться с особенностями их электронной структуры в нормальном состоянии. Считается, что в оптимально допированных и передопированных купратах имеется большая дырочная поверхность Ферми. А вот относительно недодопированной псевдощелевой фазы единого мнения нет. В работе [1] (Великобритания, США, Иордания, Канада) поверхность Ферми в нормальном состоянии недодопированного купрата  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.56}$  ( $\approx 0.1$  дырки на атом меди) определена путем измерения квантовых осцилляций магнитосопротивления с разрешением по углам. Магнитное поле достигало 85 Тл, что достаточно для полного подавления сверхпроводимости. Показано, что поверхность Ферми образована небольшими электронными “карманами”, которые расположены вблизи узловых плоскостей орторомбической зоны Бриллюэна (где сверхпроводящая щель минимальна), то есть вблизи угловой точки  $T$  реконструированной объемно-центрированной орторомбической зоны Бриллюэна (рис. 1).

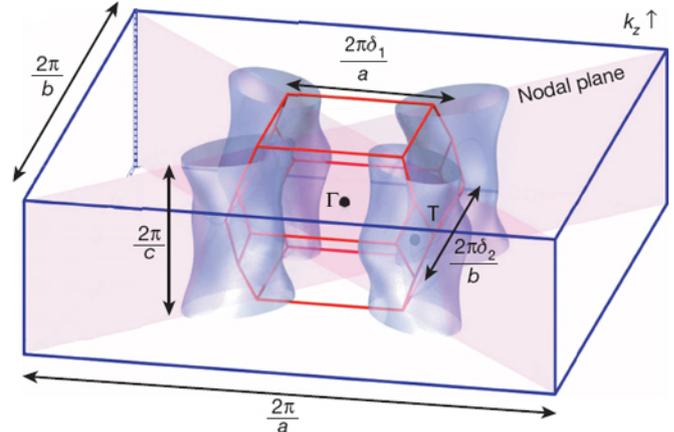


Рис. 1. Карманы поверхности Ферми  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.56}$  в узловых плоскостях. Синий контур – исходная примитивная орторомбическая зона Бриллюэна. Красный контур – реконструированная объемно-центрированная орторомбическая зона Бриллюэна.

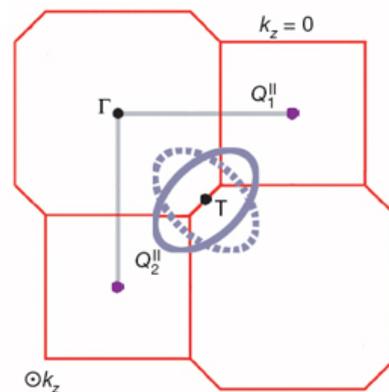


Рис. 2. Поперечные сечения поверхности Ферми в реконструированной зоне Бриллюэна с угловой точкой  $T$  при  $k_z = 0$  (сплошная линия) и  $k_z = \pi/c$  (пунктирная линия).

При смещении вдоль  $k_z$  на  $\pi/c$  карманы поворачиваются на  $90^\circ$  (рис. 2), формируя что-то типа шахматного порядка. Причиной появления таких карманов является, по-видимому, статическая или медленно флуктуирующая сверхрешетка зарядового происхождения. Спаривание квазичастиц на этих карманах и приводит к сверхпроводимости. Механизм спаривания остается загадкой.

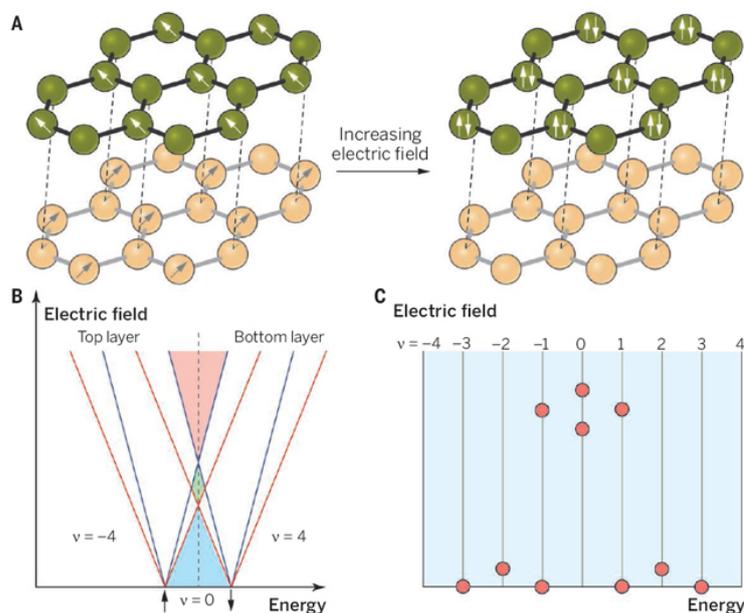
Л. Опенов

1. S.E. Sebastian et al., *Nature* **511**, 61 (2014).

## ГРАФЕН

### Холловские состояния в двухслойном графене

В слабом магнитном поле холловская проводимость двухслойного графена имеет плато при  $\pm 4N(e^2/h)$ , где  $N \geq 1$ , а множитель 4 появляется из-за двукратных вырождений по спину и слою (долине). Эти плато соответствуют коэффициенту заполнения уровней Ландау  $\nu = \pm 4, 8, 12, \dots$ . С ростом магнитного поля происходит снятие вырождения и по спину, и по долине, и плато возникают при всех целых  $\nu$ , а в очень чистых образцах – еще и при дробных значениях  $\nu$  (из-за кулоновского взаимодействия). В работах [1-3] получены новые данные о холловских состояниях двухслойного графена. Так, например, последовательность уровней с дробными  $\nu$  несимметрична относительно  $\nu = 0$ , как и в монослое, то есть электрон-дырочная симметрия отсутствует.



А – При увеличении перпендикулярного электрического поля изменяется спиновая конфигурация двухслойного графена в состоянии с  $\nu = 0$ , причем в промежуточных полях эти две конфигурации находятся в когерентной суперпозиции. В – Уровни Ландау двухслойного графена в электрическом поле. С – Фазовые переходы на нижних уровнях Ландау двухслойного графена в электрическом поле.

В поперечном электрическом поле (которое снимает орбитальное вырождение) наблюдается спин-

долинная когерентная фаза (рис. 1А). При пересечении или расщеплении уровней Ландау (рис. 1В) имеют место фазовые переходы (рис. 1С). Для полного понимания столь богатой фазовой диаграммы двухслойного графена требуются дополнительные исследования.

По материалам заметки

“Emergent complex states in bilayer graphene”,  
B.J. LeRoy, M. Yankowitz, *Science* **345**, 31 (2014).

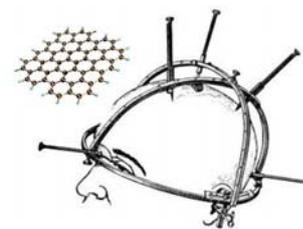
1. A. Kou et al., *Science* **345**, 55 (2014).

2. K. Lee et al., *Science* **345**, 58 (2014).

3. P. Maher et al., *Science* **345**, 61 (2014).

### Графен для нейрохирургов

Исследователи, работающие в области биомедицины и медицины, в последнее время активно используют графен и графеновые материалы (оксид графена и восстановленный оксид графена) для создания биосенсоров, систем адресной доставки диагностических и лекарственных средств, фототермического уничтожения опухолей и др. (см. ПерсТ [1]). В недавней публикации американских медиков акцент сделан на нейрохирургию [2]. Авторы представили своего рода “учебное пособие” для нейрохирургов, в котором рассказали о графене и графеновых материалах, их уникальных физических и химических свойствах и перспективах применения в этой области медицины.



Хотя трепанацию черепа проводили еще в глубокой древности, **нейрохирургия** как отдельная специальность начала формироваться только в конце XIX в. Её научный фундамент в России был заложен Н.И. Пироговым, первое в мире нейрохирургическое отделение создал в 1898 г. В.М. Бехтерев. Профессор Московского университета Д.М. Зёрнов в 1889 г. сконструировал энцефалометр – первый в мире аппарат для определения на черепе живого человека проекции различных частей мозга (см. рис.), прообраз современных стереотаксических аппаратов. Основателем нейрохирургии как самостоятельной области медицины в России по праву считается Н.Н. Бурденко. Нейрохирургия занимается не только вопросами оперативного лечения болезней и повреждений нервной системы. Важную роль играет диагностика. Широко используются различные методы исследования, как специфические, так и применяемые в клинической медицине. Основные разделы нейрохирургии – нейроонкология, сосудистые заболевания центральной нервной системы (ЦНС), функциональная нейрохирургия, спинальная нейрохирургия (заболевания позвоночника и спинного мозга), хирургия периферической нервной системы. В обзоре [2] представлены примеры возможного

эффективного применения графена для всех этих направлений.

В **нейроонкологии** графен может использоваться как в диагностических, так и в терапевтических целях. Например, было показано, что внедрение графеновых наноматериалов (в том числе нанопластинок графена с магнитными наночастицами) улучшает *in vivo* визуализацию опухолей мозга. Наноматериалы на основе графена можно применять и для получения фотоакустических изображений. Другое направление разработок – адресная доставка противоопухолевых препаратов, причем нескольких одновременно. Это особенно важно для лечения заболеваний ЦНС, т.к. между ЦНС и кровеносной системой существует физиологический барьер, затрудняющий проникновение лекарств и снижающий эффективность химиотерапии. Препараты, присоединенные к графену, успешно преодолевают этот барьер. Перспективно применение графена в фототермической терапии опухолей, т.к. он проявляет заметный фототермический эффект благодаря сильному оптическому поглощению в ближнем ИК-диапазоне. Это свойство уже было неоднократно использовано для уничтожения опухолей в экспериментах *in vivo*. Авторы [3] впервые показали, что после облучения лазером с длиной волны 808 нм опухоль у мыши “сгорала” благодаря внедренному в неё нанографену.

Для успешного лечения больных с внутрочерепными кровоизлияниями требуется постоянный контроль состояния головного мозга – **нейромониторинг**. Он включает в себя определение внутрочерепного давления, церебрального кровотока, метаболизма мозга и др. Диагностика и коррекция нарушений метаболизма очень важны как в острый, так и в восстановительный период инсульта. Необходимо точно контролировать клеточное микроокружение, однако в настоящее время существует лишь несколько биосенсоров с требуемой чувствительностью. Разработка новых электрохимических сенсоров на основе графена, поможет решить эту проблему. Уже был продемонстрирован чувствительный амперометрический биосенсор, способный *in vivo* определять внеклеточную концентрацию глюкозы [4]. Это чрезвычайно важный параметр – в мозге нет запасов кислорода и необходимой для выработки энергии глюкозы, поэтому они должны непрерывно поступать в него с кровью. Модификация графена, присоединение к нему антител, функциональных групп и др. позволит создать сенсоры, чувствительные к другим характеристикам метаболизма мозга. Кроме того, перспективно применение в нейрохирургии биосенсоров для определения маркеров различных заболеваний. Как уже было показано, используя электроды на основе графена, можно детектировать важные молекулы микроокружения мозга, например, дофамин, недостаток которого приводит к болезни Паркинсона.

Биосенсоры – не единственный вариант помощи, которую может оказать графен при нарушении мозгового кровообращения, например, при ишемическом инсульте. Недавно было продемонстрировано восстановление кровотока в мозговой ткани с помощью “графенового стимулятора” [5]. Гибкий, прозрачный, биосовместимый графеновый стимулятор поместили непосредственно на кору головного мозга мыши. Бесконтактное электрическое поле увеличило объем крови в артериях стимулируемой области (рис. 1).

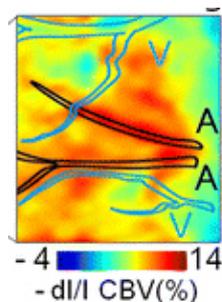


Рис. 1. Схематическое изображение увеличения церебрального объема крови CBV (cerebral blood volume) в артериях (A) стимулируемой области мозга мыши (V – вены) [5].

### Спинальная нейрохирургия.

Использование графена (в том числе в виде покрытий или в сочетании с другими материалами) может существенно улучшить свойства имплантатов – повысить их прочность, снизить вероятность инфекций. Другое направление – разработка наномеханических систем NEMS. Они могут обеспечить динамический анализ в реальном времени и оценку биомеханики после внедрения имплантата, например, искусственного межпозвоночного диска. Исследования российских ученых, в том числе сотрудников НИЦ “Курчатовский институт”, показывают, что используя относительное движение (или небольшие вибрации) слоев графена можно разработать различные типы NEMS [6].

**Нейрорегенерация.** Ученые из Pusan National Univ., Kyung Hee Univ., Yonsei Univ. College of Medicine (Южная Корея) [7] недавно продемонстрировали, что графеновые субстраты обладают хорошей биосовместимостью и обеспечивают высокую адгезию и пролиферацию (размножение путем деления) нейрональных клеток и рост аксонов (отростков нейронов, по которым от тела нейрона идут нервные импульсы) (рис. 2, 3). Это, по мнению авторов, открывает огромные возможности для нейрорегенерации.

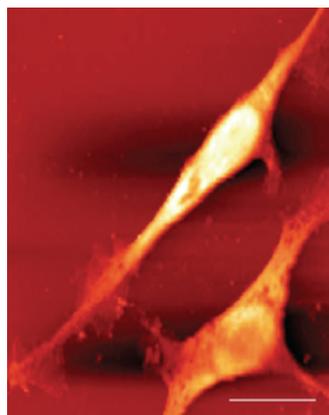


Рис. 2. AFM изображение роста аксона после 7 дней инкубации PC-12 клеток (взятых из мозгового вещества надпочечника крысы) на графеновом субстрате (шкала 20 мкм) [7]

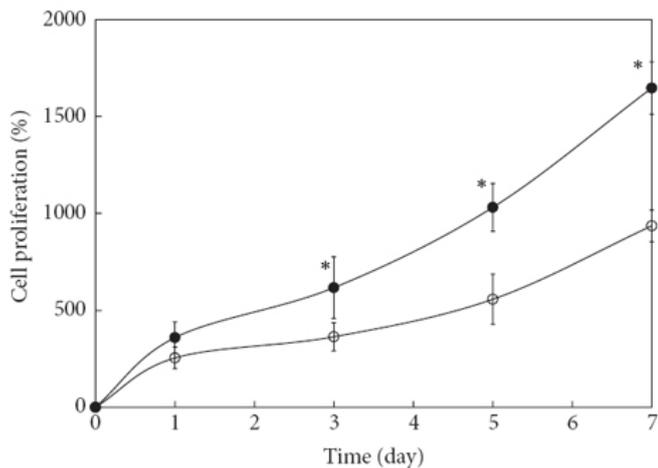


Рис. 3. Пролiferация PC-12 клеток на покровном стекле (нижняя кривая) и стекле, покрытом графеном (верхняя кривая) после 1, 3, 5 и 7 дней инкубации [7]

Результаты других экспериментов показали, что графеновые материалы можно использовать для электростимуляции аксонов ЦНС (поврежденные аксоны ЦНС, как правило, не восстанавливаются). Также экспериментально доказана возможность применения графена в качестве субстрата культуры стволовых клеток – его поверхностные свойства способствуют дифференциации нейрональных стволовых клеток человека именно в нейроны, что очень важно для восстановления нарушенных функций мозга [1].

Еще одна передовая область исследований, которая нуждается в графене – интерфейсы мозг-компьютер (нейрокомпьютерные интерфейсы, НКИ), а также системы нейропротезирования. И те, и другие направлены на восстановление зрения, слуха, движений, когнитивных функций. НКИ обычно соединяет мозг с компьютером, а нейропротез может быть подсоединен к любой части нервной системы, например, к периферическим нервам. Такие устройства должны потреблять мало энергии, быть миниатюрными и желателно беспроводными. Для их создания могут быть использованы суперконденсаторы и улучшенные электроды литий-ионных микроаккумуляторов на основе графена. И, конечно, гибкий графен – идеальный материал для замены жестких плоских электродов на поверхности мозга.

**Функциональная нейрохирургия** занимается коррекцией нарушенных функций нервной системы. Это высокотехнологичное направление нейрохирургии используют при лечении паркинсонизма, эпилепсии, хронических болей, детских церебральных параличей и др. Методы функциональной нейрохирургии делят на разрушающие и стимулирующие. Наиболее часто используют электростимуляцию с помощью электродов, имплантируемых в структуры головного или спинного мозга, а также рядом с периферическими нервами. Безусловно, перспективно внедрение тонких гибких биосовместимых графеновых электродов. Более того, как уже

говорилось выше, устройства на основе графена делают возможной бесконтактную электростимуляцию. Развитие таких исследований важно для функциональной нейрохирургии.

Нейрохирургия является той областью медицины, в которой особенно активно используются новые технологические разработки. Авторы обзора [2] надеются, что нейрохирурги в ближайшие десятилетия на практике смогут оценить уникальные возможности, которые предоставляют графеновые технологии. Хочется верить, что среди них будут и российские медики.

О.Алексеева

1. [Перст 20, вып.7, с.2 \(2013\).](#)
2. T.A. Mattei et al., *Neurosurgery* **74**, 49 (2014).
3. K. Yang et al., *Nano Lett.* **10**, 3318 (2010).
4. H. Gu et al., *Biosens. Bioelectron.* **32**, 118 (2012).
5. C. Heo et al., *ACS Nano* **7**, 4869 (2013).
6. I.V. Lebedeva et al., *Physica E* **44**, 949 (2012).
7. S.W. Hong et al., *BioMed Research International* **2014**, 212149 (2014).

## КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

### Трехмерный топологический дираковский полуметалл $Cd_3As_2$

Трехмерными (3D) топологическими дираковскими полуметаллами (topological Dirac semimetals, TDS) называют такие материалы с нетривиальной топологией электронной зонной структуры, у которых закон дисперсии квазичастиц является линейным по всем трем направлениям импульсного пространства ( $k_x, k_y, k_z$ ), а не только по двум ( $k_x, k_y$ ), как в графене или на поверхности топологического диэлектрика. В TDS наблюдается много необычных явлений, включая квантовый спиновый эффект Холла, гигантский диамагнетизм и пр. Кроме того, в отличие от графена, 3D дираковские фермионы в TDS не чувствительны к спин-орбитальному взаимодействию. Однако с точки зрения практических приложений все известные на сегодняшний день 3D TDS, такие как  $Na_3Bi$ , имеют один, но очень существенный недостаток: они неустойчивы при нормальных условиях.

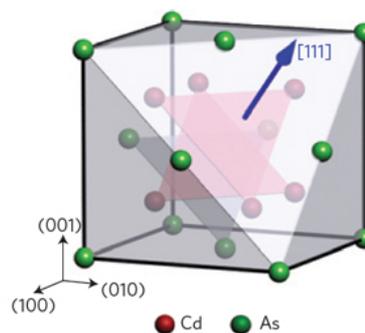


Рис. 1. Кристаллическая структура  $Cd_3As_2$ .

В работе [1] (США, Великобритания, Китай) представлены результаты ARPES-спектроскопии монокристаллов *устойчивого* соединения  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  (рис. 1), недавно предложенного в качестве кандидата на 3D TDS. Доказано наличие в нем 3D дираковских фермионов (рис. 2).

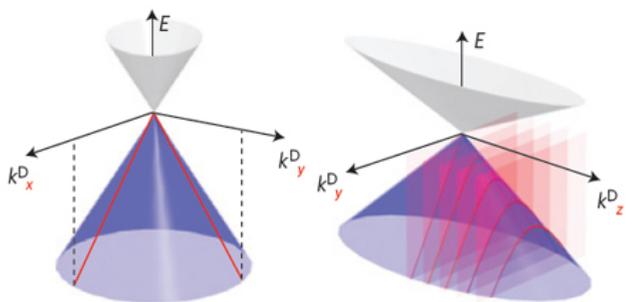


Рис. 2. Дисперсия квазичастиц в  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ .

Показано, что положение уровня Ферми относительно дираковской точки можно изменять путем допирования калием. Определены скорости Ферми  $V_x = 1.28 \cdot 10^6$  м/с,  $V_y = 1.3 \cdot 10^6$  м/с,  $V_z = 3.17 \cdot 10^5$  м/с в верхнем дираковском конусе и  $V_x = 7.55 \cdot 10^5$  м/с,  $V_y = 7.7 \cdot 10^5$  м/с,  $V_z = 2.27 \cdot 10^5$  м/с в нижнем. Этот 3D TDS представляет собой уникальное родительское соединение для исследования других экзотических фаз (полуметаллов Вейля, аксионных диэлектриков, топологических сверхпроводников) и переходов между ними.

1. Z.K.Liu et al., *Nature Mater.* **13**, 677 (2014).

### Конструирование идентичных квантовых точек иглой СТМ

Квантовые точки (КТ) часто называют “искусственными атомами”, поскольку электроны в них, как и в настоящих атомах, занимают дискретные уровни энергии, которым соответствуют локализованные волновые функции. В отличие от “естественных атомов”, электронный спектр КТ в принципе можно регулировать по своему усмотрению, изменяя их размер и форму. Но неконтролируемое различие геометрических параметров КТ приводит к тому, что не удается изготовить КТ с одинаковыми электронными характеристиками. Это препятствует использованию КТ в квантовой оптике и квантовой информатике. В работе [1] (Германия, Япония, США) предложен и реализован способ изготовления абсолютно идентичных КТ. Эти КТ представляют собой цепочки из  $N = 6 \div 25$  атомов индия, сформированные посредством иглы СТМ на поверхности  $\text{InAs}(111)\text{A}$  с  $2 \times 2$  реконструкцией индиевых вакансий (рис. 1). Энергетические спектры КТ с одинаковым  $N$  полностью совпадают, а волновые функции собственных состояний имеют максимумы и узлы, число которых определяется номером уровня (рис. 2), как и должно быть для квантовой частицы в яме.

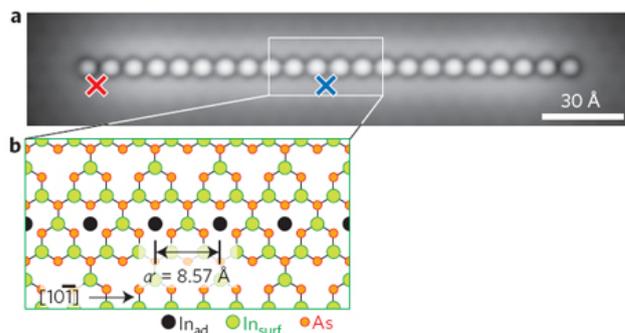


Рис. 1. а – Топографическое СТМ-изображение цепочки  $\text{In}_{22}$  на поверхности  $\text{InAs}(111)\text{A}$ .

б – Атомная структура выделенного участка изображения а. Зеленым и оранжевым цветом показаны поверхностные атомы In и As, соответственно. Цепочка образована адатомами In (черные кружки), расположенными над вакантными узлами.

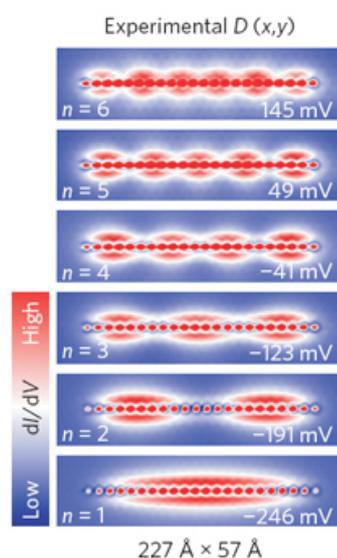


Рис. 2. Карты пространственного распределения плотности электронных состояний для нижних шести уровней цепочки  $\text{In}_{22}$ . Данные сканирующей туннельной спектроскопии.

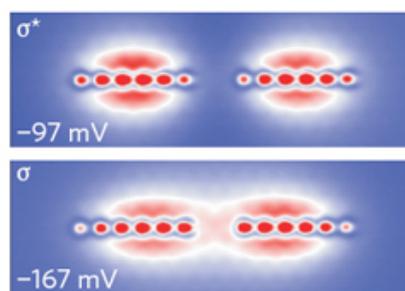


Рис. 3. Карты пространственного распределения плотности электронных состояний в связывающем (внизу) и антисвязывающем (вверху) состояниях “искусственной молекулы” ( $\text{In}_6$ ).

Авторы [1] пошли дальше и сконструировали “искусственную молекулу” из двух КТ  $\text{In}_6$ , разделенных двумя вакантными узлами. Нижним уровням такой молекулы отвечают связывающая и антисвязывающая электронные орбитали (рис. 3) – в полной аналогии с “естественными” двухатомными

молекулами. Расстояние между уровнями равно  $\Delta = 70$  мэВ и уменьшается по мере удаления КТ друг от друга. Величина  $\Delta$  одинакова для молекул, приготовленных на разных участках поверхности (стандартное отклонение составляет  $\sim 1$  мэВ), то есть все они идентичны. Такие “квантовоточечные молекулы” могут использоваться, например, в качестве физических носителей зарядовых кубитов, логические состояния которых соответствуют локализации электрона на той или иной КТ. В работе [1] были также изготовлены тримеры  $(\text{In}_6)_3$  с симметрией  $C_{3v}$  и двукратно вырожденными возбужденными состояниями. Полный контроль архитектуры и взаимного расположения линейных КТ  $\text{In}_n$  наряду с отличной воспроизводимостью их электронных характеристик делает возможным экспериментальное исследование таких фундаментальных вопросов, как пайерлсовская неустойчивость одномерных цепочек, эффект Кондо в нульмерных системах, запутанность состояний двойных КТ и пр.

Л. Опенов

1. S.Fölsch et al., *Nature Nanotech.* **9**, 505 (2014).

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

### Одежда из УНТ защитит от нервно-паралитических отравляющих веществ

Несмотря на то, что применение химического оружия неоднократно запрещалось различными международными договоренностями, вопросы защиты от него по-прежнему остаются актуальными как для военных, так и для гражданского населения. К наиболее токсичному классу относят фосфорорганические отравляющие вещества (ФОВ) нервно-паралитического действия зарин, зоман, табун. Это бесцветные жидкости без запаха. Поражение происходит при вдыхании паров или аэрозолей, проникновении в организм через кожу, глаза, рот. Первое нервно-паралитическое ОВ получил в 1936 г. в Германии химик G. Schrader, занимаясь поисками инсектицидов против насекомых, и назвал его табун. Позднее в Германии были синтезированы еще более токсичные зарин (в 1938 г.) и зоман (в конце 1944 г.). Зарин был назван в честь (*если можно так сказать*) открывших его ученых Schrader, Ambros, Rüdiger и Van der Linde – **Sarin**... Именно зарин применили в 1995 г. члены секты “Аум Синрике” при атаке в токийском метро.

ФОВ действуют следующим образом. Медиатором нервной системы, посредником передачи нервного импульса к мышце является образующийся в организме ацетилхолин (сложный эфир холина и уксусной кислоты). После передачи импульса ацетилхолин очень быстро разрушается под влиянием специализированного фермента ацетилхолинэстеразы. ФОВ замедляют активность этого фермента, в результате ацетилхолин непрерывно возбуждает клетки в центральной нервной системе, во внутренних органах, в двигательной мускулатуре. Начиная

слюнотечение, сужение зрачков, затруднение дыхания, тошнота, рвота, судороги, паралич. Конечно, существуют средства защиты – противогазы, химически стойкая одежда, обувь, перчатки. Они предотвращают попадание на кожу, но затем требуется их обеззараживание. Очень важно разработать новые функциональные материалы, которые смогут нейтрализовать действие отравляющих веществ, обеспечивая возможность регенерации *in situ*.

Американские ученые предложили использовать для создания такого материала одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) [1]. ОСНТ механически прочные, гибкие, легкие, из них можно сделать нити, ткани, ввести их в одежду. Химическое модифицирование позволяет добавить катализатор, разрушающий ОВ *in situ*.

Исследователи синтезировали композит ОСНТ-полимер (карбоксилированные ОСНТ, функционализированные полимером). Катализатор гидролиза ФОВ хелат меди (комплексное соединение) получили, добавив к нанокompозиту  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{NaOH}$  (рис. 1).

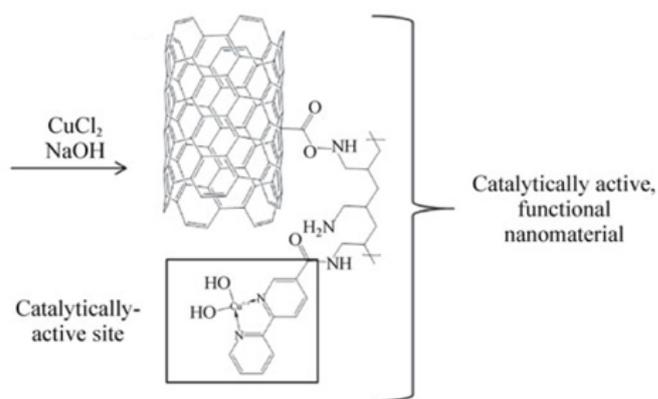


Рис.1. Схема синтеза каталитически активного функционального наноматериала

Новый материал исследовали с помощью рентгеновской флуоресценции и рамановской спектроскопии. Кинетику гидролиза имитатора ФОВ изучали, измеряя поглощение УФ-излучения (410 нм) продуктом гидролиза *p*-нитрофенолом. Схема гидролиза и результаты измерений представлены на рис. 2, 3.

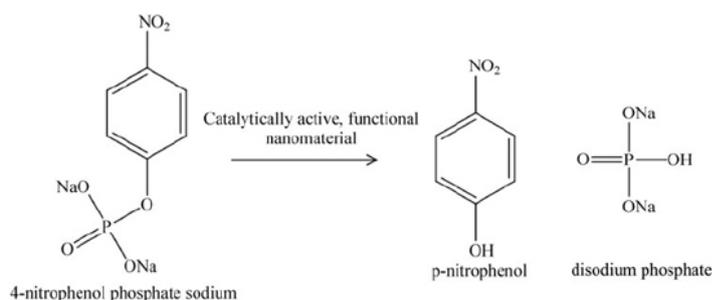


Рис. 2. Схема образования *p*-нитрофенола при гидролизе имитатора ФОВ.

Эксперименты показали, что медьсодержащий катализатор, химически связанный с подложкой из ОСНТ, эффективно разрушает имитатор ФОВ. Относительная скорость реакции гидролиза в присутствии каталитически активного наноматериала в 63 раза больше, чем скорость реакции в присутствии только карбоксилированных ОСНТ или в контрольном опыте без нанотрубок! Очень важно, что каталитическая активность не убывает со временем (относительное поглощение, как видно на рис. 3, растет). Исследователи провели 3 повторных цикла измерений по 6 дней каждый и показали, что новый наноматериал даже через 18 дней сохранил все свои свойства.

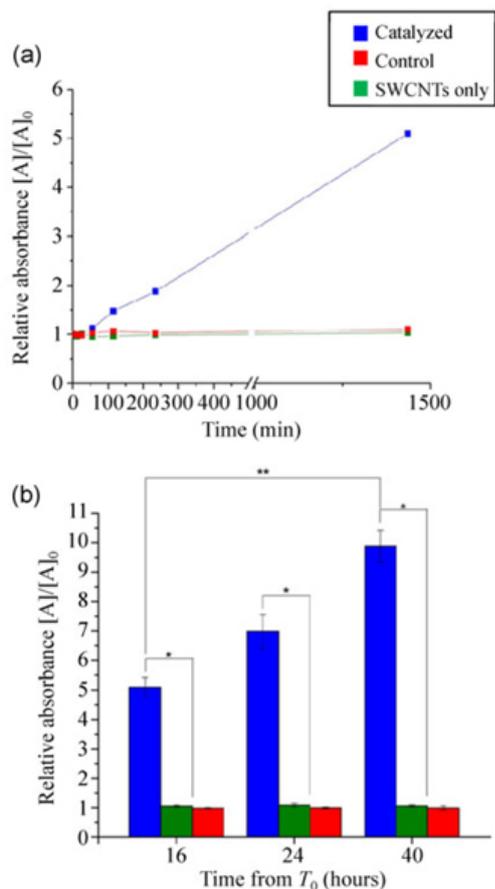


Рис. 3. Кинетика гидролиза имитатора ФОВ.

а – Изменение во времени относительного поглощения при использовании каталитически активного наноматериала (синий цвет), только карбоксилированных нанотрубок (зеленый цвет) и без какого-либо дополнительного материала (контроль, красный цвет);

б – сравнение изменения относительного поглощения через 16, 24 и 48 часов.

В соответствии с Конвенцией о запрещении химического оружия государства-участники проводят его уничтожение. В России работы начались в декабре 2002 г., и к маю 2014 г. было ликвидировано уже 80% запрещенных веществ. В начале июля 2014 г. в итальянском порту Джойя-Тауро была завершена перегрузка 600 тонн сирийского химического оружия (большой частью зарина) с датского судна на американское, и 7 июля начался процесс

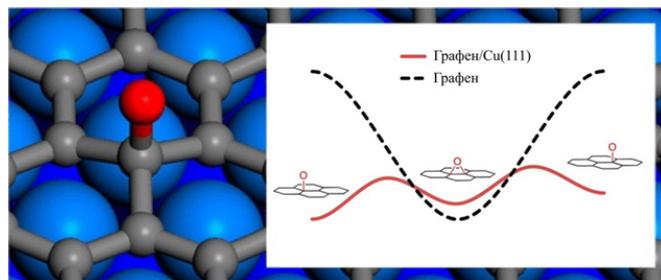
его уничтожения в нейтральных водах Средиземного моря с помощью системы гидролиза, установленной на борту. По оценкам специалистов, для этого потребуется около 60 дней. Как видно из этого примера, работы сложные, длительные и опасные, а запасы высокотоксичных ОВ в мире, к сожалению, еще велики. Очевидно, что для персонала, занимающегося ликвидацией химического оружия, очень важны результаты, полученные авторами [1]. В дальнейшем исследователи планируют получить из нового наноматериала пряжу и ткань для создания эффективной защитной одежды.

О. Алексеева

1. M.M. Bailey et al., *Nano Research*, 7, 390 (2014).

### Еноляты против эпоксидов: кислородная функционализация графена

Один за другим предсказываются все новые и новые функциональные наноматериалы на основе графена. На этот раз новости пришли из Японии. В работе [1] авторы впервые предположили, что при атомарном окислении графена возможно образование енолятов, т.е. атомы кислорода способны присоединяться к соответствующим атомам углерода перпендикулярно базовой плоскости (см. рис.), по аналогии с расположением атомов водорода в графене [2].



Атом кислорода на поверхности графена в виде енолят-группы. На вставке изображены характерные зависимости потенциальной энергии от типа связывания атома кислорода (енолят или эпоксид) с поверхностью свободного графена и комплекса графен/Cu(111).

Главное условие для этого – присутствие металлической подложки. Без нее адсорбция кислорода к поверхности графена традиционно приводит к образованию, так называемых, “кислородных мостиков”, когда один атом кислорода ковалентно связывается с двумя соседними атомами углерода одновременно, формируя эпокси-группу. В своей работе авторы представили результаты компьютерного моделирования, выполненного в рамках теории функционала плотности (DFT) в приближении локальной плотности (LDA) с помощью программного пакета VASP. Объектом исследования выступил модифицированный кислородом графен, выращенный на подложках из меди Cu(111) и никеля Ni(111). Авторы продемонстрировали, что положение кислорода на системе графен/металл в виде енолят-группы отвечает локальным минимумам

энергии (в отличие от свободного графена), что в дальнейшем подтвердили расчеты частотного спектра – все частоты оказались действительными. Исследователи отмечают, что формирование енолятов влияет и на электронные характеристики системы. Так, расчет зонной структуры для комплекса графен/Cu(111) показал возникновение в последнем диэлектрической щели величиной 0.18 эВ. При этом взаимодействие между листом графена и поверхностью меди значительно усиливается: хемосорбция сменяет адсорбцию. Авторы рассчитывают, что функциональный материал с такими свойствами обязательно найдет свое практическое применение, осталось только его экспериментально обнаружить.

*М. Маслов*

1. *J. Jung et al., J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8528 (2014).

2. *ПерсТ* **18**, вып. 15/16, с. 2 (2011).

## НАНОТЕХНОЛОГИИ

### *Провода и аккумуляторы в одном флаконе*

Как известно, электричество передается по проводам, а хранится в аккумуляторах и суперконденсаторах. По-новому подошли к проблеме передачи и хранения электроэнергии ученые из Univ. of Central Florida (США), которые разработали коаксиальный кабель, способный накапливать заряды [1].

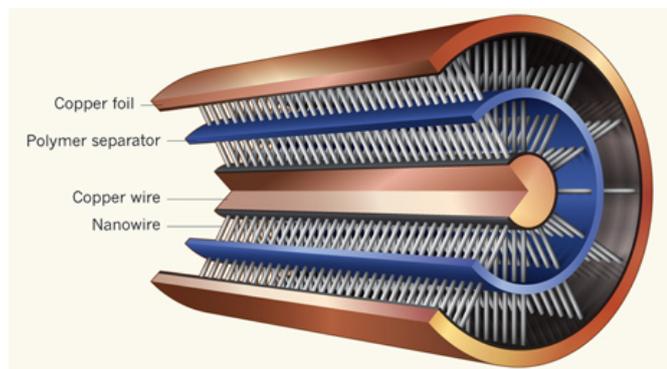


Схема коаксиального кабеля-суперконденсатора: медная сердцевина (copper wire), окружена нанопроволоками (nanowire). Полимерная прокладка (polymer separator) отделяет внутренний электрод от внешнего (copper foil), также покрытого щетинками-нанопроволочками.

В таком кабеле вокруг сердцевинки из обыкновенного медного провода обернут суперконденсатор (см. рисунок). Большая емкость достигается за счет развитой поверхности электродов: структура напоминает ершик, за счет чего достигается увеличение площади поверхности в сотни раз по сравнению с боковой поверхностью простого медного провода. Для этого исследователям пришлось сначала научиться растить нанопроволоки из оксида меди на медной подложке, а потом покрывать щетинки сплавом палладия-золота, поскольку оксид меди не проводит электричество. Внутренний электрод-ершик покрывается твердым электролитом и пористой полимерной прокладкой, отделяющей внутреннюю часть суперконденсатора от внешнего электрода – медной фольги, также покрытой щетинками из оксида меди с металлическим напылением (см. рисунок).

Испытания полученного кабеля на прочность показали, что даже 100-кратный перегиб провода снижает емкость всего на 7%. Несколько тысяч циклов перезарядки кабеля также не выявили существенно (более процента) уменьшения емкости. Учитывая, что после появления гибких экранов массивные негнущиеся батареи остаются единственным затруднением при создании всевозможных носимых на теле устройств, такие кабели ждет большое будущее. Не за горами и появление “умной одежды”, в которой волокна ткани будут служить одновременно сенсорами, проводами и аккумуляторами.

*А. Пятаков*

1. *Z. Yu, J. Thomas, Adv. Mater.* **26**, 4279 (2014).

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

Главный редактор: И.Чугуева, e-mail: [irina@issp.ras.ru](mailto:irina@issp.ras.ru)

Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин

В подготовке выпуска принимали участие О.Алексеева, М.Маслов, Л.Опенев, А.Пятаков

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64<sup>а</sup>