

СНОВА К ОСНОВАМ

Металлы с узловыми цепочками

Из всего многообразия теоретических моделей и концепций в физике конденсированного состояния вещества наиболее успешной является зонная теория твердых тел, дающая ключ к описанию электронной структуры различных материалов. Полученные с помощью этой теории электронные волновые функции позволяют, в частности, дать топологическую характеристику металлов с топологически защищенными фермиевскими квазичастицами. Многие такие квазичастицы аналогичны элементарным частицам Стандартной Модели, но для некоторых нет двойников в релятивистских теориях физики высоких энергий. Полный перечень квазичастиц в твердых телах отсутствует.

В работе [1] (Швейцария, Россия) указано на то, что в некоторых металлах может присутствовать фермиевское возбуждение нового типа, формирующее в импульсном пространстве цепочку связанных узловых петель (узловую цепочку), вдоль которой валентная зона и зона проводимости касаются друг друга. Показано, что в топологическом отношении узловая цепочка отличается от всех известных возбуждений. Обсуждаются требования к симметрии, которую должен иметь металл для появления в нем узловой цепочки (рис. 1).

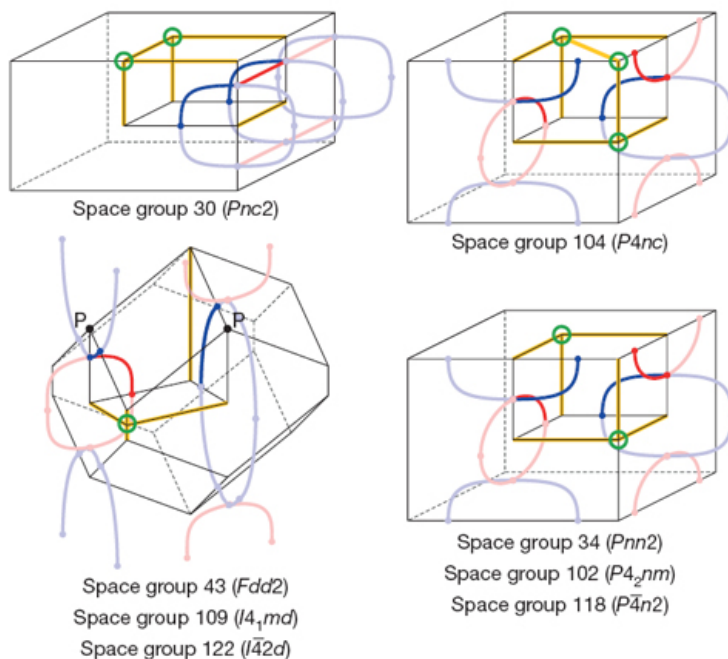


Рис. 1. Узловые цепочки появляются в металлах с этими пространственными группами симметрии, если на элементарную ячейку приходится $4n+2$ электрона. Синими и красными линиями изображены узловые петли, расположенные во взаимно ортогональных плоскостях зоны Бриллюэна. Зеленые кружки – дополнительные вейлевские точки.

И далее ...

- 2 Можно ли использовать магнитокалорический эффект в гипотермии?

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

- 3 Влияние электронного спина на когерентность ядерного спина в квантовой точке

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 3 Фиолетовый и желтый

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

- 4 Уроки природы. Как создать прочный и долговечный бетон

КОНФЕРЕНЦИИ

- 6 XXI Международный симпозиум “Нанофизика и наноэлектроника”, 13 - 16 марта 2017 г., г. Нижний Новгород

Предсказано наличие узловой цепочки в парамагнитной фазе тетрафторида иридия (рис. 2, 3) и других соединениях этого класса.

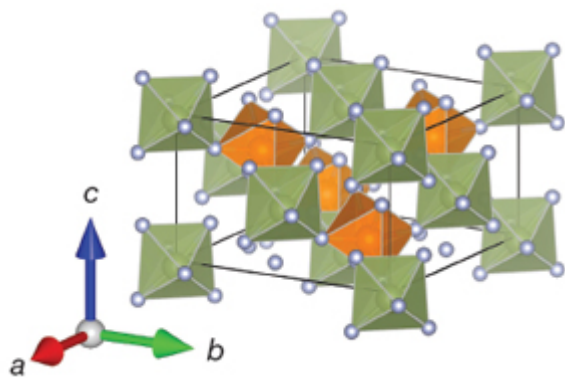


Рис. 2. Кристаллическая структура IrF₄.

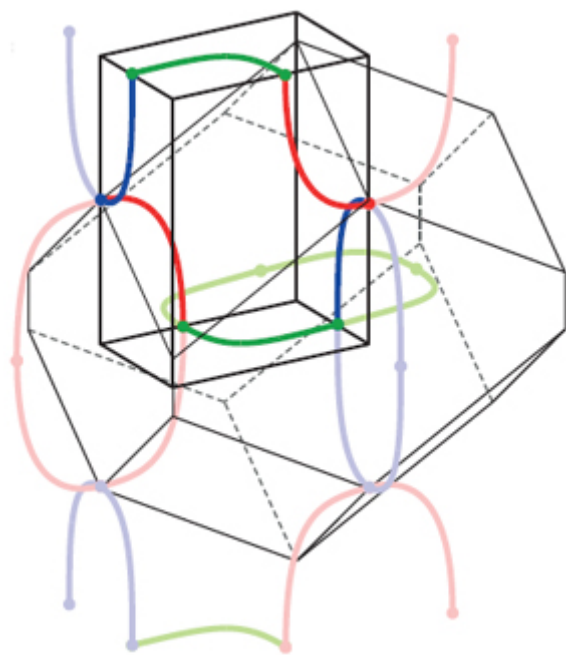


Рис. 3. Узловая сетка в k -пространстве IrF₄.

Конкретная форма узловой цепочки и ее положение относительно уровня Ферми зависят от периодов элементарной ячейки. На примере IrF₄ обсуждаются топологические поверхностные состояния, связанные с узловой цепочкой. Отмечено, что материалы с узловой цепочкой должны иметь аномальные магнитотранспортные свойства.

Л.Опенков

1. T.Bzdušek et al., *Nature* **538**, 75 (2016).

Можно ли использовать магнитокалорический эффект в гипотермии?

Лечебное действие прогревания (гипертермии) является общеизвестным фактом. Однако понижение температуры – гипотермия, также применяется в медицине для замедления развития нежелательных процессов: от аппендицита до апоплексического удара. Главной проблемой, мешающей более широкому применению гипотермии, является необходи-

мость обеспечения локальности воздействия, чтобы избежать побочных эффектов, связанных с переохлаждением организма. Группа испанских исследователей [1] предлагает использовать для этой цели микрочастицы из магнитокалорического материала.

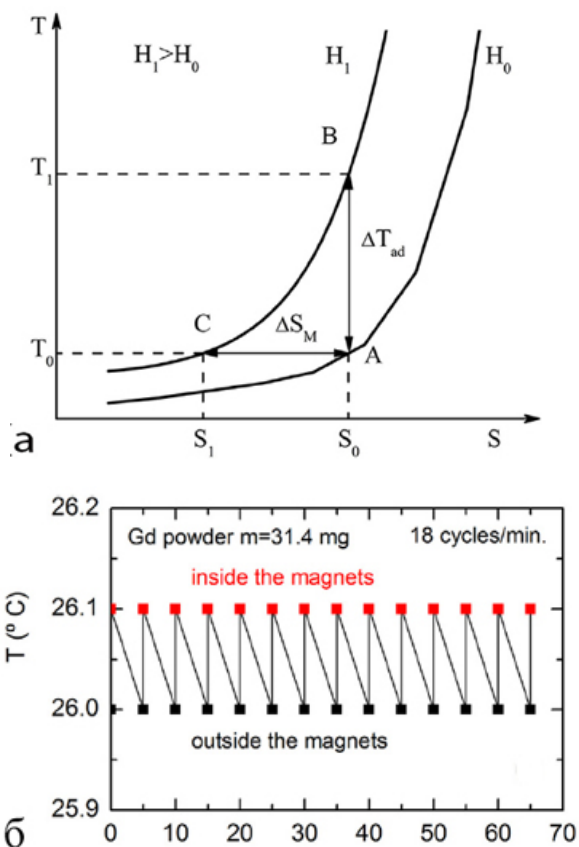


Рис. 1. а - Диаграмма магнитокалорического эффекта в координатах температура–энтропия: адиабатический процесс намагничивания сопровождается изменением температуры (повышение в случае положительного МКЭ и понижение – при отрицательном); изотермическое намагничивание приводит к изменению энтропии; б - изменение температуры при циклическом внесении образца в поле постоянного магнита и последующем удалении его из поля [1].

Магнитокалорическим эффектом (МКЭ) называют изменение температуры вещества при его адиабатическом намагничивании или изменении энтропии при изотермическом намагничивании (рис. 1а). Положительным считается эффект, при котором в магнитном поле температура повышается. Здесь следует заметить, что применение МКЭ в медицинских целях ранее обсуждалось в работах российских ученых [2] и оформлено соответствующими патентами [3]. Ими было предложено использовать отрицательный магнитокалорический эффект в сплаве железо-родия для управляемой доставки лекарств, что достигалось локальным охлаждением слоя термополимера, содержащего лекарственное вещество [3]. В этом случае предполагалось однократное воздействие магнитного поля или повторяющееся небольшое количество раз (в случае необходимости повторного сброса лекарства).

Перст, 2016, том 23, выпуск 20

Испанцы же предлагают использовать переменное магнитное поле для реализации цикла магнитного охлаждения в гадолинии – веществе с положительным магнитокалорическим эффектом. Для создания поля большой амплитуды они использовали постоянные магниты, закрепленные на платформе, совершающей возвратно-поступательные движения. Образец представлял собой пробирку с питательной средой (агар-агаром), в которой были взвешены частицы гадолиния.

Результаты измерения температуры образца, содержащего 30 мг гадолиния, в поле около 1 Тл и частотой примерно 0.3 Гц, показаны на рис. 16. Как видим, получить накапливаемый от цикла к циклу эффект охлаждения образца ученым не удалось. Результат неутешительный, но ожидаемый: ведь для работы, как холодильных установок, так и тепловых машин, нужно два резервуара с различающимися температурами: нагреватель и холодильник. Здесь же в роли и того и другого выступает питательный раствор (или, в случае испытаний *in vivo*, окружающие биологические ткани), так что удивляться не приходится. Тем не менее, ученые [1] выражают надежду, что их пример вдохновит других исследователей на новые более успешные эксперименты.

А. Пятаков

1. R.Iglesias-Rey et al., *J. Appl. Biomedicine* (2016); <http://dx.doi.org/10.1016/j.jab.2016.09.006>
2. A.M.Tishin, Y.I.Spichkin, *Int. J. Refrigeration* 37, 223 (2014).
3. A.M.Tishin, J.A.Rochev, A.V.Gorelov, *Magnetic carrier and medical preparation for controllable delivery and release of active substances, a method of production and method of treatment using thereof*, UK Patent GB 2458229 (2006).

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

Влияние электронного спина на когерентность ядерного спина в квантовой точке

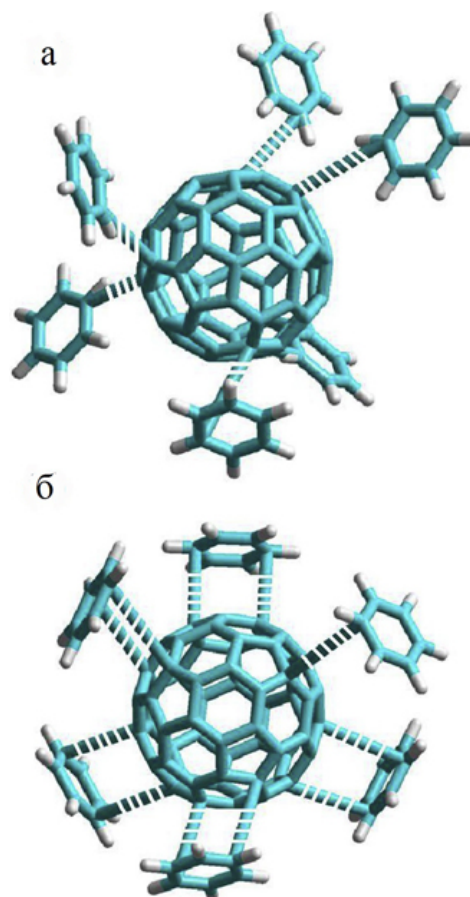
Как ядерные, так и электронные спины претендуют на роль квантовых битов (кубитов) в полупроводниковых наноструктурах. В реальных твердотельных системах всегда присутствуют и те, и другие, причем сверхтонкое взаимодействие приводит к их взаимной декогерентизации. В работе [1] (Швейцария, Германия) показано, что время сохранения когерентности ядерным спином в квантовой точке InGaAs уменьшается примерно от 5 мс до 20 мкс при добавлении в эту точку одного электрона, но возвращается к исходной величине после добавления второго.

1. G.Wüst et al., *Nature Nanotech.* 11, 895 (2016).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Фиолетовый и желтый

В работе [1] исследователи из Pennsylvania State Univ. (США) сообщают, что фуллерен C_{60} при добавлении к нему бензола образует окрашенный в фиолетовый цвет раствор. И в этом, наверное, нет ничего необычного. Интересно лишь то, что в течение семи недель этот фиолетовый раствор превращается в желтый и остается таковым уже навсегда. Чтобы разобраться в этих цветовых трансформациях, авторы привлекли на помощь компьютерное моделирование, а именно теорию функционала плотности и программу Gaussian 09. В своих расчетах они использовали распространенный функционал B3LYP с несколькими стандартными базисными наборами попловского типа и учетом дисперсионных поправок Гримме. Структурная оптимизация и расчет электронных спектров поглощения показали, что цветотрансформация происходит благодаря переориентации бензольных колец по отношению к углеродным кольцам фуллерена. Фиолетовый цвет раствора обусловлен так называемым “вертикальным” расположением молекул бензола относительно фуллереновой клетки (V-комплекс, рис. а), а желтый – “горизонтальным” расположением (H-комплекс, рис. б). При этом H-комплекс является, конечно, более термодинамически устойчивым.



Молекулярная структура “вертикального” комплекса $C_{60}+6C_6H_6$ (а), который переходит в “горизонтальную” конфигурацию (б) в течение семи недель при температуре 25 °С.

Авторы отмечают, что похожий желто-оранжевый коллоидный раствор фуллерена в воде уже упоминался в литературе. Он образуется в случае, когда слабый пурпурный раствор C_{60} в тетрагидрофуране впрыскивается в воду [2]. Однако в этот раз, по мнению авторов, они наблюдали нечто другое. Выпарив растворитель (бензол), они получили аморфное вещество желтого цвета. К сожалению, его количества оказалось недостаточно для проведения полноценного элементного анализа, а поскольку вещество является некристаллическим, авторы не смогли воспользоваться и рентгеноструктурными методами. Поэтому загадка “желтой субстанции” пока остается нераскрытой. Авторы продолжают работать над выделением этого соединения в достаточном для полноценных исследований количестве, однако низкая растворимость фуллеренов в бензоле вкупе с очень медленным превращением фиолетового комплекса в желтый до сих пор не позволили им добиться желаемого. Пожелаем авторам удачи, возможно, за этим фиолетово-желтым переходом скрывается новая химия фуллерена.

М. Маслов

1. M.P.Lundgren et al., *J. Mol. Struct.* **1123**, 75 (2016).

2. S.Deguchi et al., *Langmuir* **17**, 6013 (2001).

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

Уроки природы. Как создать прочный и долговечный бетон

Цемент и бетон – древнейшие композиты, созданные человеком. *Цемент* – минеральное порошкообразное вещество, которое при взаимодействии с водой (и некоторыми другими жидкостями) образует вязкую пластичную массу, так называемое *цементное тесто*. Оно затем твердеет и превращается в *цементный камень*. Как хорошо известно, из смеси цемента, крупных и мелких наполнителей и воды получают бетон. Древние римляне широко применяли изобретенный ими легкий, но чрезвычайно долговечный бетон в строительстве зданий и сооружений – Пантеона, Колизея, портов Средиземноморья. Цемент готовили из смеси извести (полученной из известняка) и затвердевших отложений вулканического пепла. В качестве наполнителей использовали песок и пористые материалы – пемзу, туф. Купол Пантеона до сих пор является самым большим в мире, построенным из неармированного бетона. Бетонные пристани и другие сооружения в морских портах служат уже более 2000 лет! Видимо, рецепт римлянам подсказала природа. Недавний анализ горных пород опасного (пока спящего) супервулкана Кампи Флегрей вблизи Неаполя показал, что естественные гидротермальные процессы, в результате которых известковые воды смешиваются с вулканическим пеплом, приводят к формированию прочной волокнистой матрицы,

аналогичной той, что образуется при получении бетона из цемента [1].

В течение веков цементные материалы создавали путем эмпирического совершенствования. Только в начале XIX в. возникла наука о цементе, стала развиваться технология производства. Сейчас во всех странах в основном используют портландцемент, который получают при обжиге смеси известняка и глины (с разными добавками). В России первый завод по производству “своего” цемента появился в конце XIX в*. В последнее десятилетие технология производства цемента и бетона активно развивается. Этому, безусловно, способствует и внедрение достижений нанотехнологий. В обзоре [2] приведены примеры различных нанодобавок, существенно улучшающих свойства материалов на основе цемента. Например, наночастицы SiO_2 могут быть использованы для заполнения пор между зернами цемента, что приводит к иммобилизации свободной воды. Также наночастицы SiO_2 служат центрами кристаллизации цементных гидратов, ускоряя важные реакции гидратации. Эти наночастицы способствуют дополнительному образованию гидросиликатов кальция, которые определяют прочность цемента. Углеродные нанотрубки и нановолокна улучшают механические свойства цементных материалов. Благодаря добавкам наночастиц TiO_2 создан фотокаталитический цемент и бетон на его основе. Эти материалы перспективны для получения самоочищающихся под действием солнечного света покрытий дорог и фасадов зданий, которые к тому же способны снижать содержание органических и неорганических загрязнителей в окружающем воздухе.

Говоря об огромном потенциале нанотехнологий для создания конструкционных материалов, нельзя забывать и о том, что они помогают на новом уровне изучать природные композиты. Особый интерес у исследователей вызывают биоматериалы, способные нести большие механические нагрузки (см., например, ПерсТ [3]). Эти композиты из минералов (гидроксиапатита, $CaCO_3$, SiO_2) и органики (коллагена, хитина) составляют основу костей, рогов, раковин, клешней омаров, скелетов глубоководных губок и др. Благодаря иерархической структуре прочность и ударная вязкость этих биокompозитов гораздо выше, чем у отдельных компонентов. Например, перламутр раковины морского ушка в 3000 раз прочнее своего основного компонента арагонита ($CaCO_3$). Это объясняется тем, что между “кирпичиками” арагонита есть нанослои “строительного раствора” из хитина и белков. По мнению исследователей из MIT (США) результаты, полученные при изучении природных “нанотехнологий”, помогут создать новый долговечный цемент для различных применений [4].

На рис. 1 представлена макро-микро-наноструктура прочных природных композитов и цементного теста.

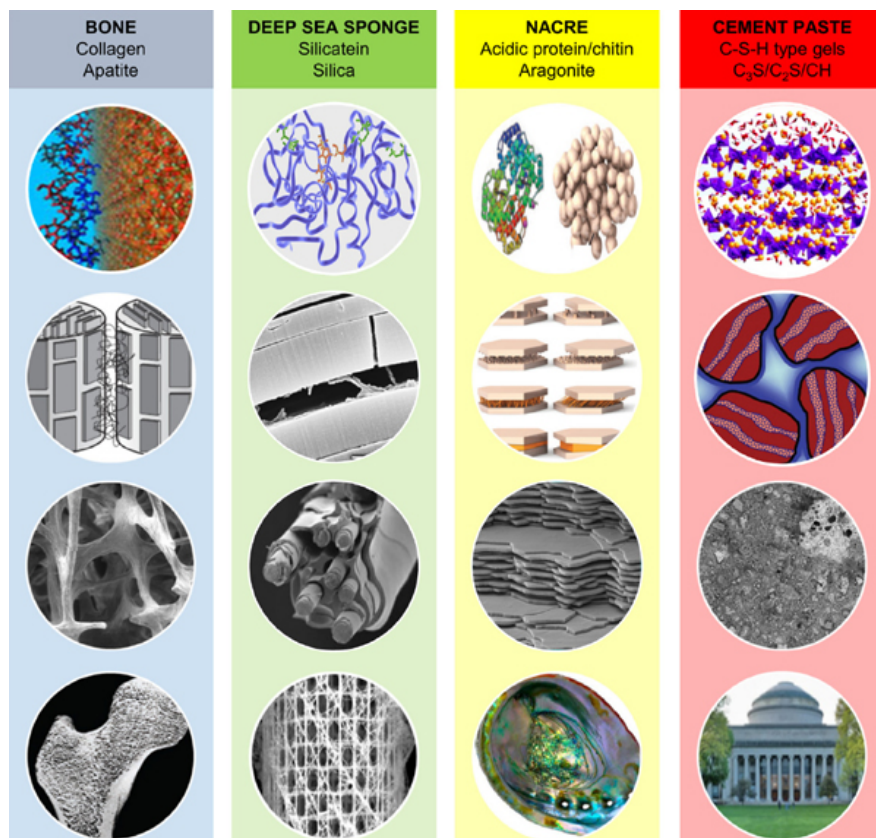


Рис. 1. Иерархическая структура кости, глубоководной губки, перламутра и цементного теста [4].

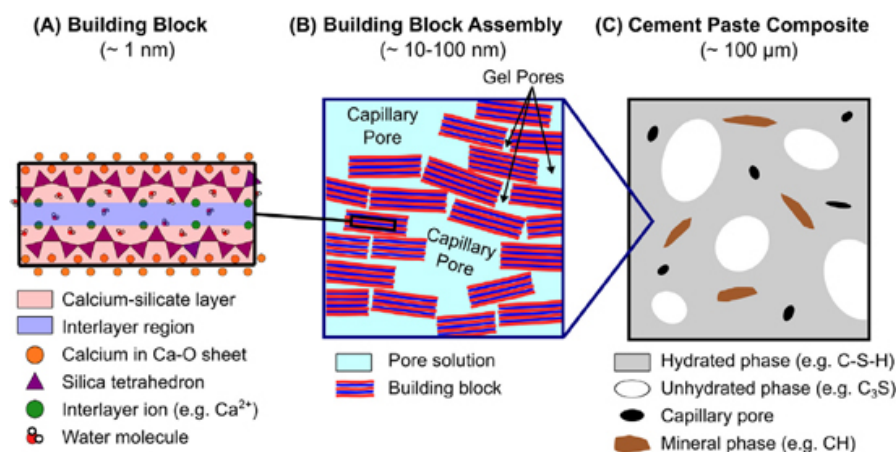


Рис. 2. Многоуровневая структура цементного материала: (А) – “нанокирпичик” – слои силикатов кальция с прослойками воды и ионов кальция; (В) – сборка “кирпичиков” образует пористую структуру; (С) – цементное тесто. C-S-H (гидросиликаты кальция) – основная фаза; присутствуют минеральная фаза и фаза негидратированного силиката кальция (C₃S).

Несмотря на различия в структуре и составе биокomпозитов и цементных материалов стратегия формирования может быть сходной. Главная задача ученых – понять, как организация структуры на нано- и микроуровне обеспечивает возникновение макросвойств.

Свойства, определяющие долговечность цементных материалов – механическая прочность, стойкость к химическому воздействию, сопротивление старению, трещиностойкость, гидратация – формируются на разных размерных и временных уровнях. Схема цементного теста, показанная на рис. 2, подтверждает необходимость многоуровневого подхода и делает более понятным сопоставление структур на рис. 1.

“Кирпичик” (уровень ~ 1 нм) является важнейшим элементом системы. Он отвечает за образование основной фазы C-S-H (гидросиликатов кальция). На уровне 10-100 нм формируется пористая структура, от параметров которой зависит усадка материала, его химическая стойкость. Структура следующего уровня (100 мкм) определяет макроскопические механические свойства – прочность, трещиностойкость.

Авторы [4] считают, что необходимо изменить культуру производства цемента, ориентируясь на подсказанный природой “bottom-up” подход. Конечно, природе для создания биокomпозитов понадобились миллионы лет. Ученые и инженеры могут использовать теоретические модели, в том числе предложенные для объяснения свойств биомате-

риалов, компьютерное моделирование и современные экспериментальные методы исследований. Так же, как и в обзоре [2], американские исследователи подчеркивают важную роль наноразмерных добавок, однако считают, что это должны быть недорогие “местные” материалы, например, зола или вулканический пепел [4].

Исследователи предлагают такую методологию. Берутся стандартизованные образцы исходной смеси (например, содержащие золу). С помощью современных методов исследований характеризуют состав и структуру твердых и жидких фаз на разных размерных уровнях и в разное время после смешивания и усадки. Полученные результаты используют как входные данные в моделях, подходящих к разным структурным уровням. С помощью компьютерного моделирования определяют, как структура повлияла на макросвойства. Для проверки моделей экспериментально оценивают механические свойства реальных образцов, после чего вводят поправки в исходную смесь, и так далее.

Авторы [4] уверены, что такой подход, учитывающий связь между различными уровнями, позволит создать замену распространенному портландцементу, производство которого требует больших затрат энергии.

О. Алексеева

* “Отец русского цемента” - Алексей Романович Шуляченко (1841–1903), русский химик, военный инженер (генерал-майор), заслуженный профессор. Занимался цементом от научных разработок до создания заводов. Впервые в мире предложил и научно обосновал преимущества известково-цементных растворов.

1. T.Vanorio et al., *Science* **349**, 617 (2015).
2. K.Sobolev, *Front. Struct. Civ. Eng.* **10**, 131 (2016).
3. [ПерсТ 20, вып. 18, с. 3 \(2013\)](#).
4. S.D.Palkovic et al., *Constr. & Build. Mater.* **115**, 13 (2016).

КОНФЕРЕНЦИИ

**XXI Международный симпозиум
“Нанопизика и нанопэлектроника”,
13 - 16 марта 2017 г., г. Нижний Новгород**

Тематика:

1. Сверхпроводящие наносистемы
2. Магнитные наноструктуры
3. Полупроводниковые наноструктуры: электронные, оптические свойства, методы формирования
4. Зондовая микроскопия: измерения и технологии атомарного и нанометрового масштаба
5. Многослойная и кристаллическая рентгеновская оптика

Важные даты

Регистрация, представление тезисов докладов -
07.11.2016

Представление материалов для публикации в сборнике - **23.01.2017**

Представление статей для публикаций в журналах -
09.03.2017

Е-mail: symp@nanosymp.ru

Сайт: <http://nanosymp.ru/ru/index>

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

Главный редактор: И. Чугуева, e-mail: ichugueva@yandex.ru

Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин

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

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

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