

В этом выпуске:

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Наноструктуры в природе. Как формируются твердые зубы у панцирного моллюска

Многие природные наноконпозиты, синтезированные в живых организмах, обладают уникальными механическими свойствами. В последние годы исследователи уделяют большое внимание изучению таких материалов в надежде найти способы создания искусственных аналогов. Один из интереснейших примеров – зубы криптохитона Стеллера (*Cryptochiton Stelleri*). Эти крупные моллюски (весом до 2 кг) обитают в зоне прилива разных морей Тихого океана. Питаются они в основном водорослями, которые соскребают с поверхности скал или камней с помощью особого аппарата в ротовой полости – радулы. Радула подобна ленте конвейера, на ней находятся десятки параллельных рядов зубов в разной стадии развития. По мере изнашивания передние ряды заменяются следующим рядом «подросших» зубов. В 1962 году американский ученый немецкого происхождения Н.М. Lowenstam, изучавший биоминерализацию, обнаружил в верхушках зубов *C. Stelleri* магнетит, придающий им исключительную твердость, и доказал, что магнетит образуется в самом организме (*подробнее см. Перст* [1]). Развитие электронной микроскопии и появление новых методов исследований на базе рентгеновского синхротронного излучения позволило получить детальную информацию о фазовых и структурных превращениях в процессе биоминерализации [2]. Авторы работы выделили 4 стадии: образование органического структурного каркаса из хитиновых волокон; появление на этом каркасе нанокристаллов ферригидрита ($\text{Fe}^{+3}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$); твердофазное превращение ферригидрита в магнетит (в первую очередь на передней кромке зуба); дальнейший рост нанокристаллов магнетита и образование минерализованных зубов. Зуб оказался наноконпозитом с разными механическими свойствами в разных областях.

Наноструктурные материалы на основе магнетита могут существенно повысить износостойкость покрытий и эффективность электродных материалов, работающих в жестких условиях, но для их создания необходимо более глубокое изучение молекулярного механизма биоминерализации. Важную информацию недавно получили японские и американские ученые, проведя транскриптомный и протеомный анализ [3]. Они изучили совокупность молекул РНК (транскриптом) в ткани радулы и идентифицировали весь набор белков (протеом) зуба *C. Stelleri*. (Схематические изображения радулы (а) и отдельного зуба (б) [3], а также фотография радулы,

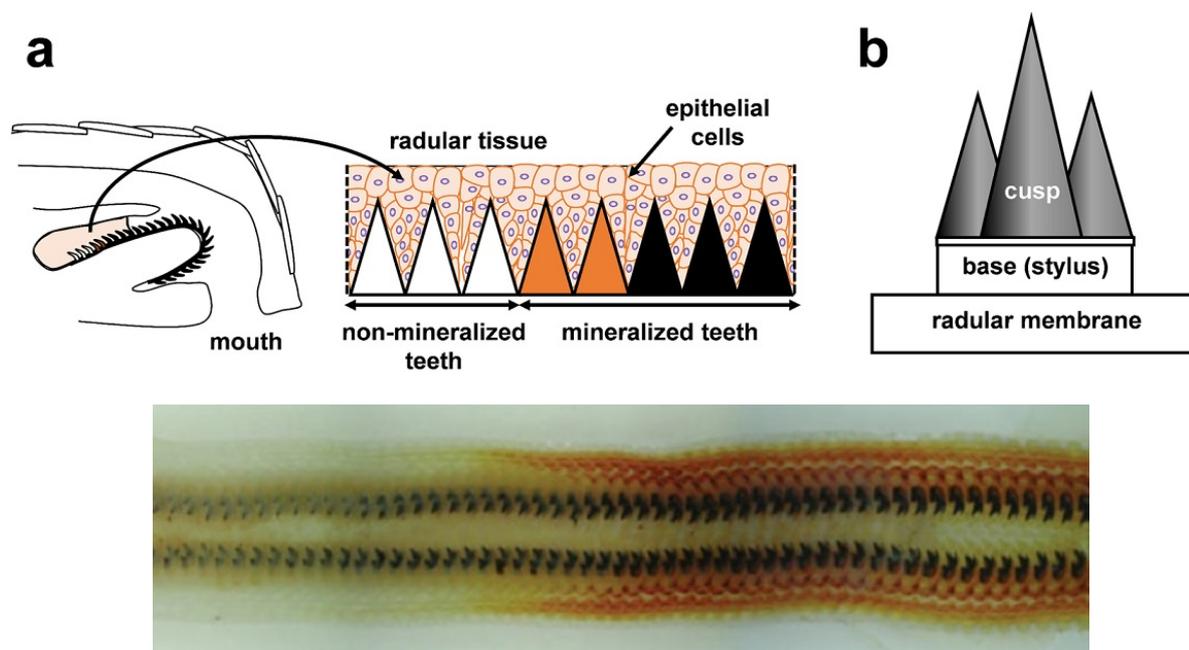
И далее ...

- 2 Впервые получены металлические стекла с улучшенными прочностными свойствами

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 3 Опреснители на пиподах
- 5 Оксиды фуллеренов для идентификации газов
- ## СНОВА К ОСНОВАМ
- 5 Магнитооптика для света с орбитальным моментом

исследованной в [2], представлены на рисунке.



Схематические изображения тканей радулы [3]: а - ткани радулы *C. Stelleri* с неминерализованными и минерализованными зубами; б - отдельный зуб с верхушкой из магнетита. Внизу - фотография радулы, исследованной в [2].

Авторы [3] выяснили, что 20 основных РНК в тех клетках ткани, где имеются неминерализованные зубы, отвечают за белковый комплекс ферритин, внутриклеточное “депо” железа. По-видимому, биоминерализация зуба происходит следующим образом: железо выходит из ферритина, транспортируется в растворимой форме в зуб и осаждается в виде ферригидрида. В минерализованном зубе происходит превращение ферригидрида в магнетит. Энергию, необходимую для этого, дают митохондрии – энергетические станции клеток. Действительно, в области ткани с минерализованными зубами обнаружены митохондриальные белки [3]. Протеомный анализ [3] выявил 22 белка, специфических для минерализованной верхушки зуба. Среди них был обнаружен новый белок, который исследователи назвали “матриксный белок зубов радулы”. По мнению авторов, этот белок взаимодействует с хитином и способствует образованию нанокристаллов оксидов железа на хитиновых волокнах. Все эти выводы соответствуют данным о фазовых и структурных превращениях в процессе биоминерализации, полученным авторами [2].

Но одна загадка осталась неразгаданной. Неужели криптохитону магнетит нужен только для твердости зубов? Или он всё же использует его магнитные свойства? И если да, то как?

О.Алексеева

1. [ПерсТ 20, вып. 6, с.5 \(2013\).](#)
2. *Q.Wang et al., Adv. Funct. Mater.* **23**, 2908 (2013).
3. *M.Nemoto et al., Scientific Reports* **9**, 856 (2019).

Впервые получены металлические стекла с улучшенными прочностными свойствами

Металлические стекла (или аморфные металлы) вызывают большой интерес научного сообщества еще с момента их открытия в 1960 г., поскольку имеют прочность и упругость, значительно превосходящими по величине аналогичные характеристики многих сплавов. Критическим фактором, влияющим на механические свойства металлических стекол, является температура перехода в стеклообразное состояние: при высоких температурах в металлических стеклах начинается пластическое течение, резко ухудшающее все прочностные характеристики материала. В работе [1] впервые получены металлические стекла на основе Ir-Ni-Ta-(B) с температурой перехода 1360 К и достаточно широким интервалом между температурой перехода в аморфное состояние и температурой кристаллизации – 136 К. Область формирования объемных металлических стекол на основе Ir-Ni-Ta показана на рис.1а. При этом, возможность создания устойчивой аморфной системы можно определить по зависимости электропроводности от состава: об-

ласть повышенного электросопротивления свидетельствует о том, что аморфная структура

такого состава будет устойчивой (см. рис. 1b).

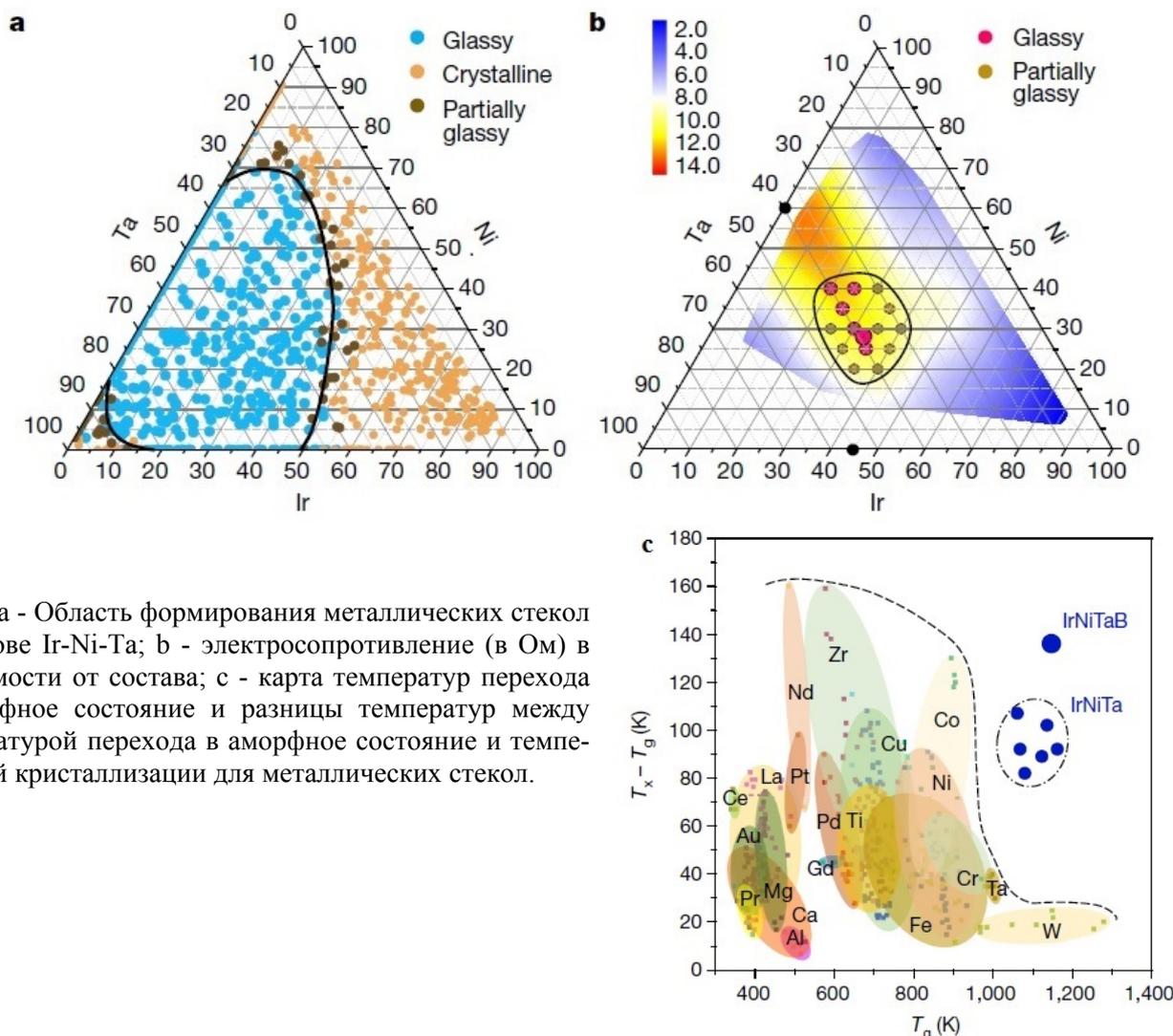


Рис. 1. а - Область формирования металлических стекол на основе Ir-Ni-Ta; б - электросопротивление (в Ом) в зависимости от состава; с - карта температур перехода в аморфное состояние и разницы температур между температурой перехода в аморфное состояние и температурой кристаллизации для металлических стекол.

Температура перехода в аморфное состояние, полученная в работе [1], самая высокая из известных на данный момент для металлических стекол (рис. 1с). При этом получено уникальное сочетание повышенной температуры перехода в аморфное состояние и увеличенной разности температур – это означает, что данный материал будет сохранять высокие значения механических характеристик (прочность 5.1 ГПа при 300 К) вплоть до температур 1000 К (прочность 3.7 ГПа). Эксперименты по наноиндентированию показали твердость 15 ГПа и модуль Юнга 263 ГПа для состава Ir₃₅-Ni₂₀-Ta₄₀V₅ при комнатной температуре. Столь высоких показателей для металлических стекол ранее достигнуть не удавалось.

Ю. Баимова

1. M.-X.Li et al., *Nature* **569**, 99 (2019).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Опреснители на пиподах

Любопытную опреснительную систему предлагают исследователи из Univ. of Tehran (Иран) [1]. В ее основе лежат углеродные пиподы. Пиподы представляют собой эндоэдральные комплексы типа хозяин-гость, которые состоят из фуллеренов, помещенных в одностенную углеродную нанотрубку (CNT). Однако в данном конкретном случае авторы использовали нанотрубки кресельного типа с индексами хиральности (12,12), (13,13) и (14,14), содержащими один единственный поплавок-фуллерен C₆₀. Разместив получившийся наноканал между двумя емкостями с водой и добавив в систему ионы натрия и хлора (см. рис. 1), они выполнили ряд классических молекулярно-динамических расчетов в программе NAMD с использованием модифицированного силового поля CHARMM36. Компьютерное моделирование

авторы проводили при комнатной температуре (300 K) с использованием канонического (NVT) ансамбля и периодических граничных

условий, с шагом по времени 1 фс, как с приложением гидростатического давления, так и без него.

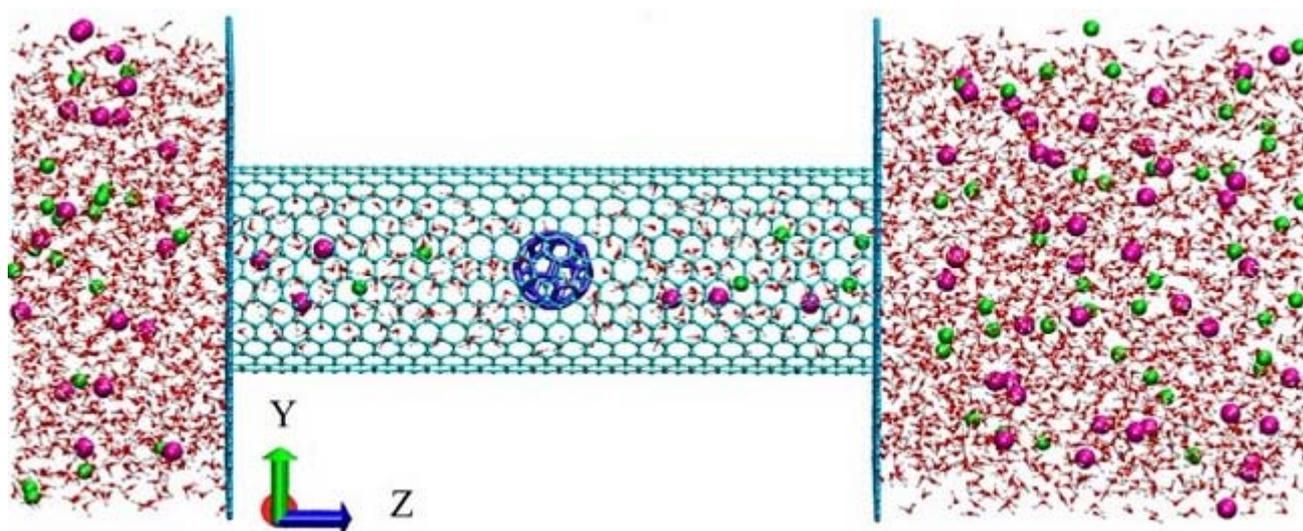


Рис. 1. Изображение исходной конфигурации (вид сбоку), состоящей из углеродной нанотрубки с расположенным внутри нее фуллереном, которая помещена между различными по объему емкостями с водой, содержащими ионы натрия и хлора. Ионы натрия и хлора обозначены пурпурным и зеленым цветами, соответственно.

В результате анализа данных молекулярной динамики исследователи зафиксировали не только высокую проницаемость воды сквозь пипод, но и эффективный отвод соли. Так, для системы $C_{60}@ (14,14)CNT$ при гидростатическом давлении 5 МПа водопроницаемость достигает $\sim 16 \times 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$, а удаление из воды солей составляет $\sim 92\%$. Для систем $C_{60}@ (12,12)CNT$ и $C_{60}@ (13,13)CNT$ отвод солей близок к 100% (рис. 2), а водопроницаемость не зависит от уровня приложенного гидростатического давления и оценивается авторами в $\sim 5 \times 10^{-13}$ и $\sim 8 \times 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$, соответственно.

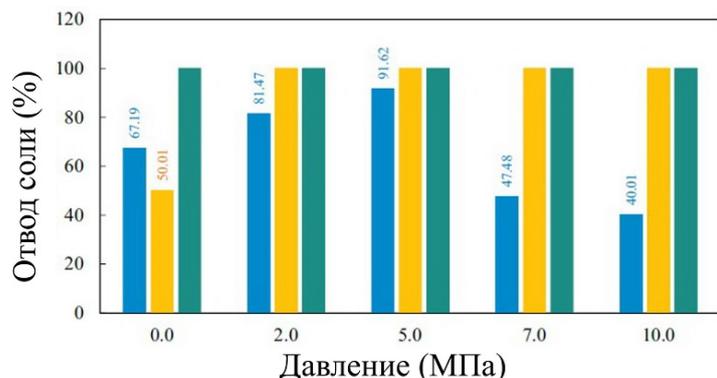


Рис. 2. Отвод солей для (12,12)CNT (зеленый цвет), (13,13)CNT (желтый цвет) и (14,14)CNT (синий цвет) в зависимости от приложенного гидростатического давления.

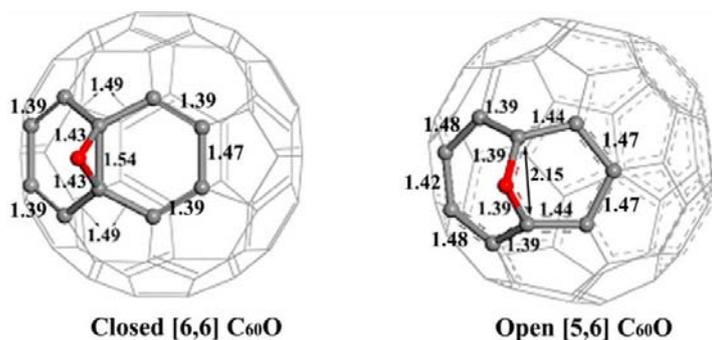
Для понимания работы водных наноканалов исследователи детально проанализировали эволюцию фуллерена внутри нанотрубки, траектории молекул воды и ионов. Так, на движение фуллерена влияет взаимодействие фуллереновой клетки с молекулами воды и внутренней стенкой нанотрубки. Преобладание последнего взаимодействия не позволяет фуллерену покинуть канал. При этом он остается устойчивым (вплоть до достижения давления в 1.1 ГПа) и препятствует прохождению ионов через узкую доступную область внутри канала в течение всего времени молекулярного моделирования. В итоге получается, что пиподы вполне могут примерить на себя роль “наноопреснителей”. Возможно, в далеком будущем это позволит решить проблему нехватки пресной воды, так остро стоящей в ряде засушливых регионов нашей планеты.

М.Маслов

I. M. Foroutan et al., Appl. Surf. Sci. 489, 198 (2019).

Оксиды фуллеренов для идентификации газов

Ученые из Univ. of Mazandaran (Иран) [1] задумались об использовании оксидов фуллеренов в качестве детекторов угарного газа (CO) и озона (O₃). С помощью компьютерного моделирования в программе DMol3 в рамках теории функционала плотности на уровне теории PBE/DNP они проследили за изменением целого ряда характеристик в процессе адсорбции молекул CO и O₃ на поверхность изомеров простейшего оксида фуллерена: “закрытого” [6,6] и “открытого” [5,6] C₆₀O типов (см. рис.).



Атомные структуры “закрытого” [6,6] (слева) и “открытого” [5,6] (справа) изомеров оксида фуллерена C₆₀O. Длины связей приведены в ангстремах.

Исследователи рассчитали обширный набор свойств, среди которых длины связей и валентные углы, энергии адсорбции, перенос заряда, изменения энтальпии и свободной энергии, электростатический потенциал и энергии граничных орбиталей (НОМО и LUMO) для оценки эффективности C₆₀O в качестве молекулярных детекторов. Для озона энергия адсорбции, которая определялась как разница энергии системы оксид фуллерена-озон и суммы энергий отдельных составляющих C₆₀O и O₃, составила -36.20 и -168.71 кДж/моль для [6,6] и [5,6] изомеров оксида фуллерена, соответственно. При этом величина НОМО-LUMO щели в случае [5,6] изомера радикально уменьшается при присоединении озона к оксиду фуллерена: с 1.49 до 0.01 эВ, что свидетельствует о гиперчувствительности последнего к O₃. При этом авторы отмечают, что в процессе адсорбции озон способен существенно исказить не только собственную геометрию, но и структуру фуллереновой клетки, что может затруднить последующую очистку для повторного использования C₆₀O. Исследование адсорбции CO показывает, что [6,6] изомер C₆₀O с присоединенной молекулой угарного газа обладает значи-

тельной энергией адсорбции -261.94 кДж/моль, в то время как “открытый” [5,6] изомер – всего лишь -2.43 кДж/моль. При этом в последнем случае процесс адсорбции характеризуется незначительным переносом заряда 0.01e от оксида фуллерена к молекуле CO. На основании полученных данных авторы делают вывод о зависимости “адсорбционного поведения” изомеров C₆₀O от типа адсорбата, что позволит их использовать для детектирования различных веществ.

М.Маслов

I. L. Tabari et al., Appl. Surf. Sci. 479, 569 (2019).

СНОВА К ОСНОВАМ

Магнитооптика для света с орбитальным моментом

Магнитооптика, изучающая воздействие магнитной среды на свет, и оптомагнетизм, предметом которого служит обратное воздействие света на магнитное состояние среды, в своей основе имеют один фундаментальный факт – наличие у фотона спиновой степени свободы (которую оптики предпочитают называть циркулярной поляризацией). При дальнейшем рассмотрении света в логике элементарных частиц неизбежно возникает вопрос: а возможны ли аналогичные явления для оптического излучения с орбитальным моментом? Этой проблеме посвящена экспериментальная работа американско-швейцарской команды исследователей [1].

Для начала, стоит пояснить, что подразумевается под орбитальным моментом света, поскольку прямая аналогия с электроном, движущимся вокруг ядра, здесь едва ли уместна. Авторы [1] говорят об “оптических вихрях”, которые в данном случае точнее было бы называть “винтами”: фаза электромагнитных колебаний в таком луче неоднородна по сечению, меняется в зависимости от азимутального угла φ (рис. 1а). В результате, если прочертить в пространстве линию равной фазы, то она будет собой представлять спираль с шагом равным длине волны (рис. 1б), т.е. в отличие от циркулярно-поляризованного света в данном случае волновой фронт принципиально отличается от плоского. В настоящее время, для обозначения таких состояний используют термин “закрученные фотоны” [2].

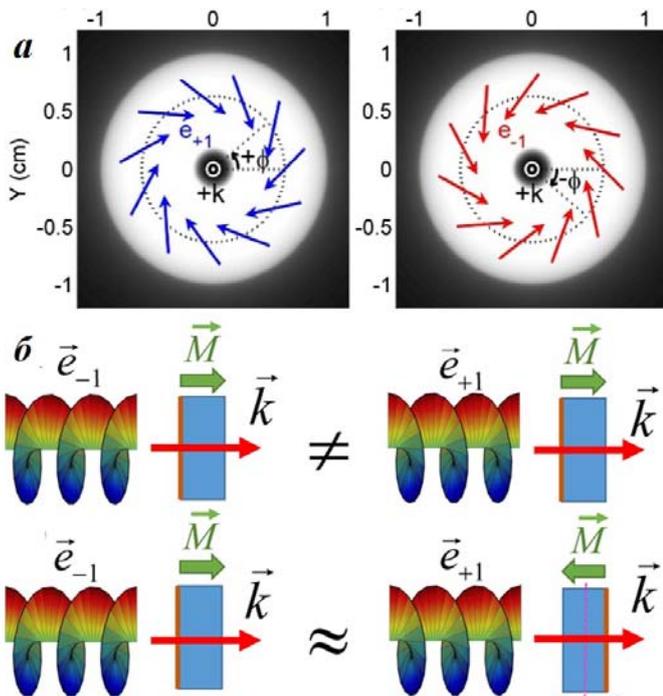


Рис. 1. Дихроизм для закрученных фотонах: *a* - схематическое изображения поперечного сечения луча: цветными стрелками показано направление вектора электрического поля, направление распространения света перпендикулярно плоскости рисунка (синий и красный цвета стрелок обозначают положительную и отрицательную закрученность, соответственно); *b* - изменение закрученности излучения нарушает симметрию, которую можно восстановить, инвертировав направление намагниченности в образце.

Поскольку такое излучение несет в себе угловой момент, то оно должно соответствующим образом взаимодействовать с магнитным веществом, что и было продемонстрировано авторами на образце редкоземельного феррит-граната [1], правда не в оптическом, а в терагерцовом диапазоне, покрывающим основные частоты магннных возбуждений в этом материале. Как показал эксперимент для излучения с орбитальным моментом имеет место дихроизм: различное поглощение для света с правым и левым орбитальным моментом. Знак эффекта зависел от того, параллельным или антипараллельным было взаимное расположение волнового вектора и намагниченности, что также характерно для обычного эффекта Фарадея для света с левой и правой круговой поляризацией. Как утверждают авторы [1], величина дихроизма для закрученных фотонов даже превышает аналогичный эффект для циркулярно-поляризованного света.

А. Пятаков

1. *A.A.Sirenko et al., Phys. Rev. Lett., 122, 237401 (2019).*
2. *Б.А.Князев, В.Г.Сербо, УФН, 188, 508 (2018).*

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, Ю.Баимова, М.Маслов, А.Пятаков

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

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