ПерсТ
Информационный бюллетень
перспективные технологии
наноструктуры сверхпроводники фуллерены
http://perst.issp.ras.ru
ISSN: 2782-5515
Том 28, выпуск 1/2 январь 2021 г.

В этом выпуске:

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

Механизмы механо-бактерицидного действия наноструктурных поверхностей

Для предотвращения распространения инфекционных заболеваний необходимо постоянно – не только в период эпидемий – проводить обеззараживание различных поверхностей. Особенно это важно для больниц и поликлиник. Исследователи активно занимаются разработкой бактерицидных поверхностей, которые смогли бы заменить использование химических средств. Решения подсказывает природа. ПерсТ уже рассказывал, как изучение специфической структуры поверхности крыльев стрекоз и цикад помогло ученым в Австралии (а потом и в других странах) создать биомиметические наноструктурные покрытия с высокой антибактериальной активностью [1, 2]. Один из примеров – “чёрный кремний”, который ранее был известен благодаря очень низкой отражательной способности в видимом и ИК диапазоне. Исследователи выяснили, что он обладает и бактерицидной активностью благодаря структуре из острых наностолбиков, напоминающей структуру поверхности крыла стрекозы *D. bipunctata*. Затем были разработаны и другие варианты – выращенные на подложках слой вертикальных графеновых наночешуек и массив углеродных нанотрубок, покрытия из нанопроволок, наностолбиков разного состава. Как показали исследования, бактерии во всех этих случаях погибали из-за механического повреждения, но по активности синтезированные наноструктуры сильно отличались (впрочем, так же, как и природные, например, на крыльях разных стрекоз). Какая наноструктура обеспечивает максимальный эффект? Каков конкретный механизм, приводящий к гибели? Без ответов на эти вопросы нельзя организовать масштабное производство эффективных бактерицидных материалов. Австралийские ученые (с участием коллег из Испании и США) продолжили свои исследования и в новом обзоре [3] проанализировали достаточно противоречивые литературные данные по бактерицидной активности наноструктур разной формы и состава. Авторы впервые выделили два механизма механо-физического взаимодействия бактерий с наноструктурной поверхностью. Первый вариант – растяжение клетки бактерии, попавшей на выступы поверхности (например, на вершины наностолбиков), приводящее к разрыву мембраны; второй вариант – прорезание клеточной мембраны бактерии острыми краями нанопластинок (например, вертикальных графеновых пластинок).

И далее ...

НАНОМАТЕРИАЛЫ

3 Кубан и кубаноиды

ФОТОНИКА

4 Оптический гетеродин для измерения времени сверхкоротких импульсов

МИКРОТЕХНОЛОГИИ

6 Трещать по швам правильно: однонаправленный разрыв метаматериала

КОНФЕРЕНЦИИ

7 Тринадцатые “Черноголовские чтения” - расширенный семинар, посвящённый Дню Российской науки, 12 февраля 2021 г.,

Жизнь длиною в век.....

В первом варианте бактерия присоединяется к вершинам нановыступов, “подвешивается” на них и растягивается в свободных промежутках (рис. 1).

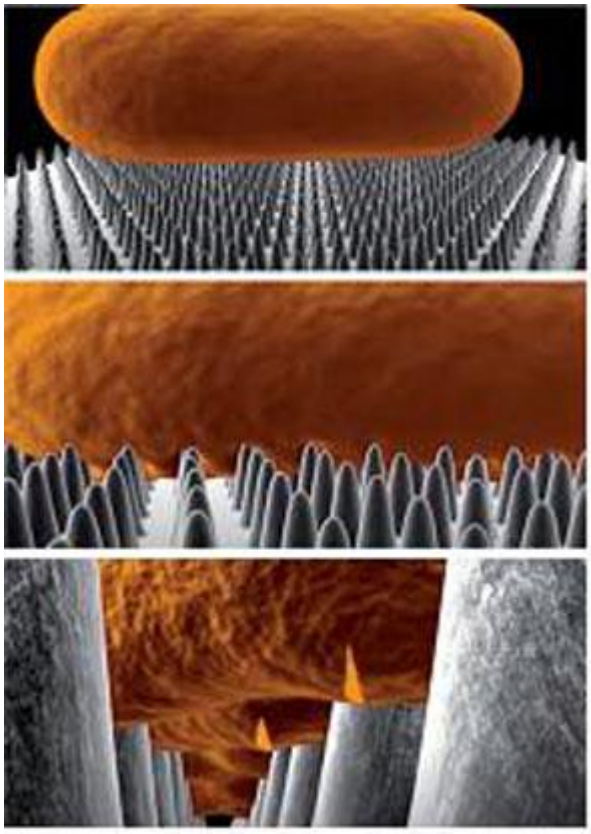

Рис. 1. Первый механизм – растяжение бактерии на наностолбиках

Растягивание может привести к разрыву клеточной мембраны и последующей гибели клетки. Для усиления действия этого механизма необходимо оптимизировать геометрию наноструктурных элементов. В обзоре [3] проанализированы экспериментальные и теоретические результаты, свидетельствующие о разрыве клеточной мембраны в результате растягивания на структурах из наностолбиков, наноколонн, наноконусов, нанопиков, нанопроволок разной высоты, диаметра и плотности распределения. По мнению авторов [3], ключевыми параметрами являются высота столбиков (для простоты будем называть так все формы выступов) и плотность распределения. При очень коротких столбиках растянутая часть мембраны опустится на поверхность и останется целой. Если столбики расположены редко, бактерия может найти место между ними и целиком присоединиться к поверхности. При высокой плотности распределения столбиков растягиваться ей будет негде (эффект “кровати из гвоздей”). Гибкость наностолбиков может служить дополнительным фактором, усиливающим растяжение. Конечно, надо учитывать, что клеточные мембраны разных бактерий имеют разную жесткость.

Второй механизм реализуется для наноструктур из острых пластинок. Самую высокую активность наблюдали при их толщине ~ 10-15 нм. Это совсем не такие структуры, как описанные выше столбики. Они действуют как “наноножи”, образуя в клеточных мембранах поры. Нанопластинки могут быть перпендикулярны к поверхности, а могут быть ориентированы под углом ~ 40°, главное – высокая плотность распределения. Авторы [3] отмечают, что в некоторых случаях, особенно для графена, образование пор и гибель клетки могут быть объяснены не только прямым воздействием “лезвия”, а более сложным процессом, включающим извлечение или переориентацию липидов из бислоя клеточной мембраны (рис. 2).

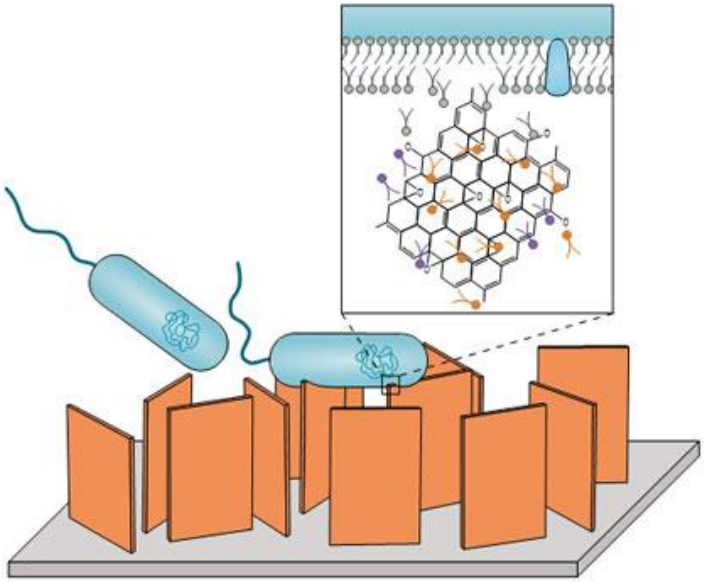

Рис. 2. Второй механизм – прорезание клеточной мембраны бактерии острыми краями нанопластинок, извлечение липидов из бислоя, образование поры.

Понятно, что сейчас особое внимание уделяется вирусным инфекциям. Недавно появилось первое сообщение (тоже австралийских ученых) о создании наноструктурной поверхности, проявляющей как антибактериальную, так и антивирусную активность [4]. Методом травления дисков из алюминиевого сплава Al 6063 щелочью NaOH исследователи сформировали на их поверхности наноструктуру из гребней шириной 23 нм. Этот сплав выбрали потому, что он широко используется для изготовления дверных и оконных рам, поручней, дверных ручек, мебели, некоторого медицинского обо-

рудования. Бактерии *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойная палочка) и *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк) на наноструктурированной поверхности сплава деформировались и погибли. Более того, жизнеспособность респираторных вирусов и риновируса существенно снизилась. Авторы собираются провести эксперименты и с коронавирусом. Замена обычных гладких алюминиевых поверхностей на наноструктурные безусловно помогла бы снизить распространение инфекций в больницах.

Наноструктурные поверхности с механобактерицидной активностью, конечно, имеют преимущества перед химическими средствами. Не существует проблемы развития невосприимчивости. Не требуется постоянное добавление дезинфицирующих препаратов – активность, которую обеспечивает механофизическое взаимодействие бактерий и вирусов с поверхностью, сохраняется длительное время.

О. Алексеева

1. *ПерсТ* ***21****, вып. 1/2, с.7 (2014).*
2. *ПерсТ* ***25****, вып. 11/12, с.7 (2018).*
3. *D.P.Linklater et al., Nat. Rev. Microbiol. (2020).*
4. *J.Hasan et al., ACS Biomater. Sci. Eng.* ***6****, 3608 (2020).*

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Кубан и кубаноиды

Углеводородный кубан C_8H_8 впервые был синтезирован в далеком 1964 году. Молекула представляет собой образованный атомами углерода кубический остов, который стабилизирован атомами водорода (см. рис. 1а). С конца шестидесятых годов и по настоящее время кубан и его производные остаются под пристальным вниманием исследователей. Так, в работе [1] ученые из Univ. de Brasília и Univ. Estadual do Maranhao (Бразилия) представили результаты квантово-механических расчетов кубаноидов или молекул “кубанового” типа, кубический остов которых помимо углерода может содержать атомы других элементов. С помощью теории функционала плотности (DFT) они изучили кубаноиды, в которых атомы углерода замещены азотом, фосфором, бором, кремнием, мышьяком, сурьмой и висмутом (см. рис. 1).

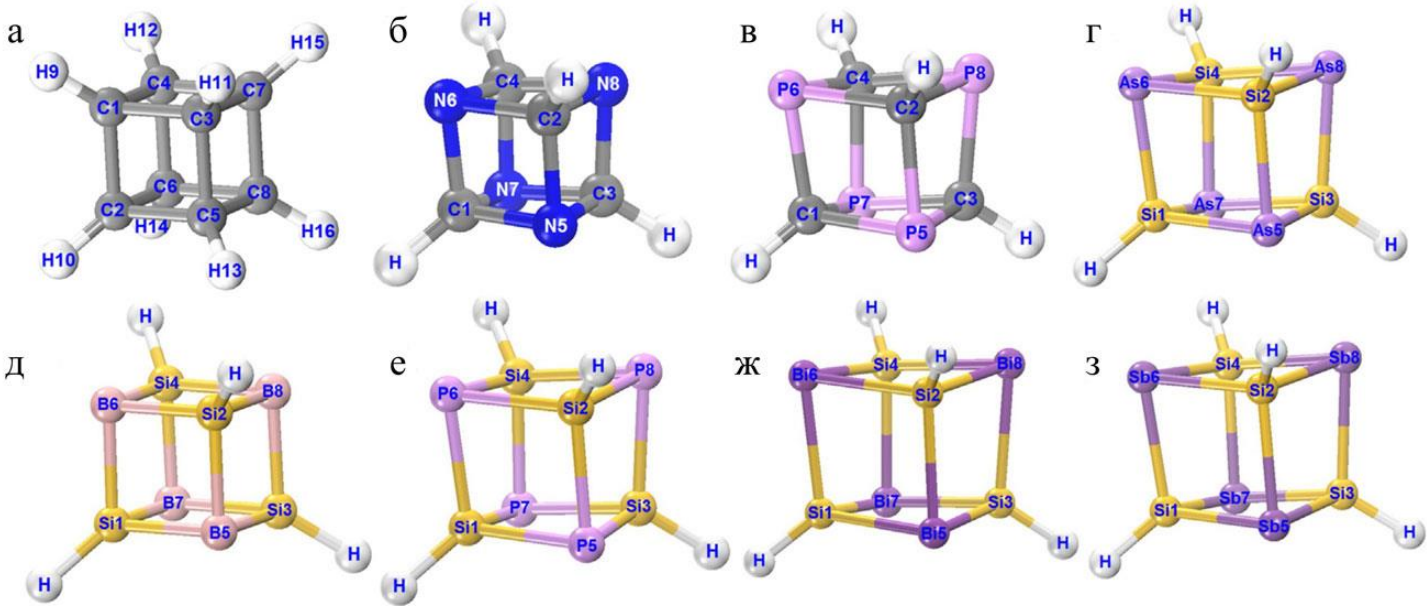

Рис. 1. Атомные структуры углеводородного кубана C_8H_8 (а) и кубаноидов: $C_4N_4H_4$ (б), $C_4P_4H_4$ (в), $Si_4As_4H_4$ (г), $Si_4B_4H_4$ (д), $Si_4P_4H_4$ (е), $Si_4Bi_4H_4$ (ж) и $Si_4Sb_4H_4$ (з)

Авторы проводили расчеты в программе Dmol[3] с использованием приближения локальной плотности (LDA) с функционалом PW и обобщенного градиентного приближения (meta-GGA) с функционалом TPSS. Устойчивость

рассматриваемых соединений подтвердилась анализом колебательных спектров, все частоты оказались действительными. Помимо структуры и устойчивости авторы проанализировали электронные свойства кубаноидов, такие как HOMO-LUMO щели, плотность электронных состояний и ИК-спектры, а также в рамках зависящей от времени теории функционала плотности (TD-DFT) получили их оптические спектры поглощения. Оказалось, что HOMO-LUMO щели этих соединений лежат в достаточно широком диапазоне: от 1.87 эВ у $Si_4B_4H_4$ до 5.61 эВ у $C_4N_4H_4$, что ниже, чем соответствующая величина у кубана, которая в рамках аналогичного уровня теории составляет 7.5 эВ. Таким образом, все кубаноиды условно можно отнести к полупроводниковым структурам. Анализ влияния атомов замещения на оптические спектры показал, что в видимой области только две системы $Si_4As_4H_4$ и $Si_4B_4H_4$ обладают интенсивными пиками (рис. 2).

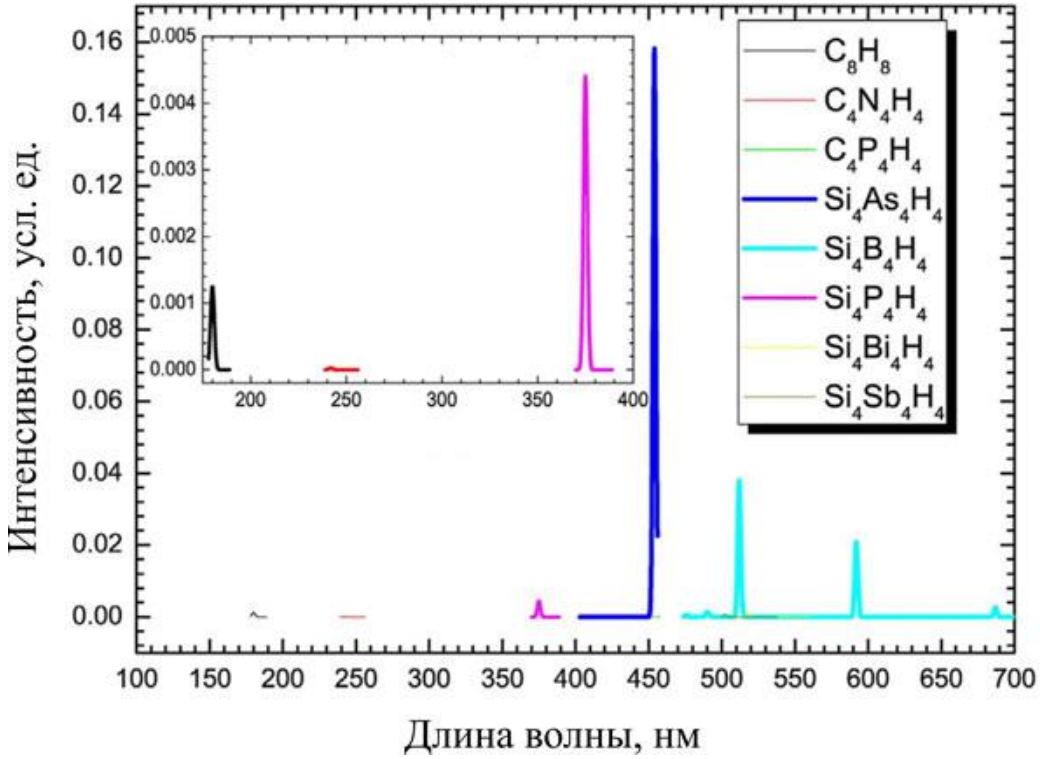

Рис. 2. Оптические спектры кубана и кубаноидов, полученные на уровне теории LDA/PW

Исследователи полагают, что эти кубаноиды в случае успешного синтеза смогут использоваться в качестве элементов оптических сенсоров в видимом диапазоне. К слову, результаты расчета термодинамических характеристик, таких как энтальпия, энтропия и свободная энергия свидетельствуют о потенциальном получении кубаноидов без использования экстремальных температурных режимов, даже при комнатной температуре. Авторы не скрывают надежд на успешный синтез, хотя признают, что могут проявиться факторы, способные этому помешать. Эксперимент, конечно, расставит все точки над i.

М. Маслов

1. *L.S. Barbosa et al., J. Mol. Graph. Mod.* ***103****, 107820 (2021).*

ФОТОНИКА

Оптический гетеродин для измерения времени сверхкоротких импульсов

Сверхкороткие оптические импульсы длительностью в несколько фемтосекунд применяются в самых разных областях – от систем глобального позиционирования до квантовых вычислений. Часто возникает техническая задача измерения времени задержки одного импульса относительно другого, и она, как правило, решается с помощью определения функции автокорреляции – перекрытия сигнала со своей копией, сдвинутой по времени. Но здесь возникает фундаментальное ограничение, связанное с критерием Рэлея – если временной промежуток между импульсами меньше их длительности, импульсы становятся неразрешимыми, и автокорреляция работать не будет.

Альтернативный способ предложила международная команда физиков в своей недавней работе [1]. Идея измерения имеет общие черты с известным принципом оптического гетеродинирования, когда входящий сигнал смешивается в нелинейном устройстве с импульсом известной формы, при этом достигается большая чувствительность и не теряется информация о фазе.

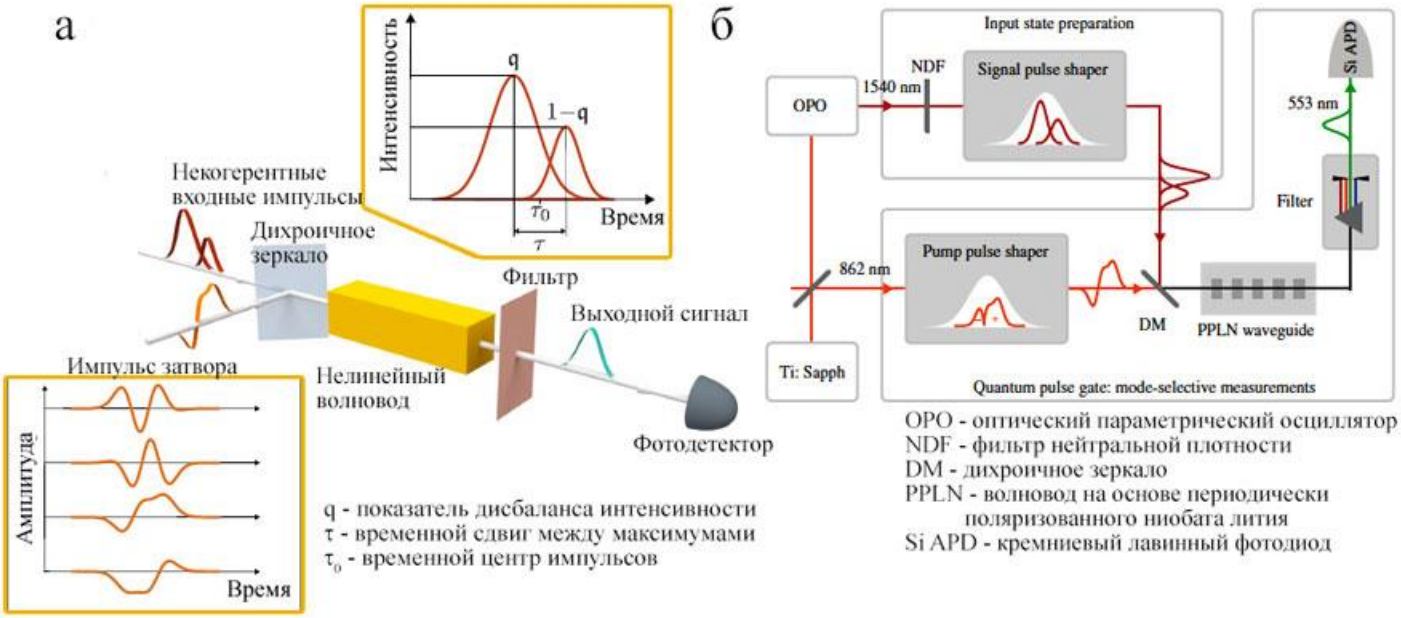

Рис. 1. а - Характеристики входного импульса и принципиальная схема детектирования; б - схема экспериментальной установки

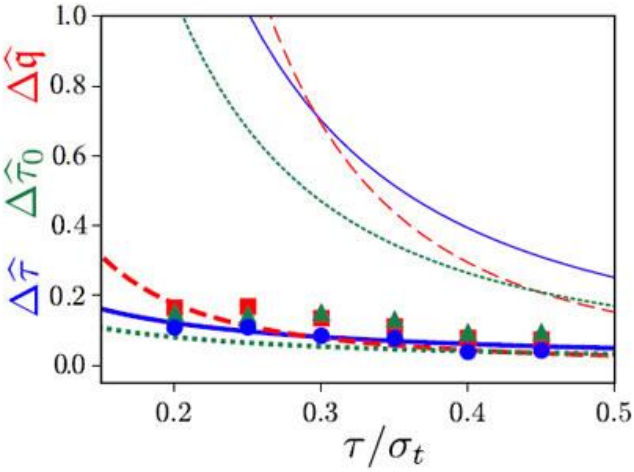

Рис. 2. Погрешность результатов эксперимента – точки. Толстые линии – минимальные погрешности измерений, определяемые границей Крамера-Рао. Тонкие линии – погрешности прямых измерений интенсивности по методу автокорреляции, определяемые критерием Рэлея.

В эксперименте авторы генерировали входные импульсы гауссовой формы, сдвинутые по времени на интервал, меньший ширины импульса. Импульсы накачки, подаваемые на затвор, представляют собой четыре производные гауссовского импульса, и результаты для каждой производной обрабатываются отдельно. Смещение исходного импульса с импульсом накачки в нелинейной среде позволяет одновременно определить три характеристики исходного сигнала – временной сдвиг τ, показатель дисбаланса q, характеризующий отношение интенсивностей, и временной центр τ_0 между максимумами импульсов.

Для расшифровки этих параметров генерируется большое число последовательностей импульсов (более 20 тысяч), и по методу наименьших квадратов определяются коэффициенты, связывающие интенсивность на выходе фотодетектора – по сути, интеграл перекрытия функций – с исходными параметрами. Таким образом, на импульсах с известными параметрами рассчитывается аппаратная функция прибора, которую в дальнейшем можно применять для нахождения характеристик неизвестных импульсов.

Погрешности измерений, как приведено на рисунке, значительно меньше, чем в стандартном методе, основанном на функции автокорреляции. В данном случае из сигнала извлекается максимально возможная информация за счет того, что имеется представление о форме сигнала, и функция коррелируется с ее собственными производными. Поскольку сигналы гауссовой формы встречаются довольно часто, то разновидность оптического гетеродинирова-

ния, представленная в [1], будет отличным проводником в мир сверхкоротких импульсов и значительно повысит точность приборов на их основе.

З. Пятакова

*1. V.Ansari et al., PRX Quantum **2**, 010301 (2021).*

МИКРОТЕХНОЛОГИИ

Трещать по швам правильно: однонаправленный разрыв метаматериала

Анизотропия прочности материалов – явление совсем нередкое, и с ним знаком всякий, кто хоть раз колол дрова (для рафинированных городских жителей не менее наглядным примером может служить газетная бумага – в каком бы направлении ее не надорвали сначала, рваный край развернется вдоль волокон). Однако анизотропия не нарушает инверсионной симметрии, направление “туда” и “обратно” эквиваленты. В то же время, в природе можно найти и примеры однонаправленных структур (например, крылья бабочек или ножки водомерок). Американские ученые в недавней работе разработали и создали из оргстекла с помощью метода 3D печати метаматериал, который они назвали “fracture diode” [1]. Основным структурным мотивом такого материала являются шеренги из треугольников, указующих своими вершинами преимущественное направление разрыва (рис. 1а). Характерный размер треугольников мал по сравнению с характерным масштабом внешнего воздействия или его последствий (трещины) – по аналогии с электромагнитными или акустическими метаматериалами, в которых характерный размер микроструктуры мал по сравнению с длиной волны.

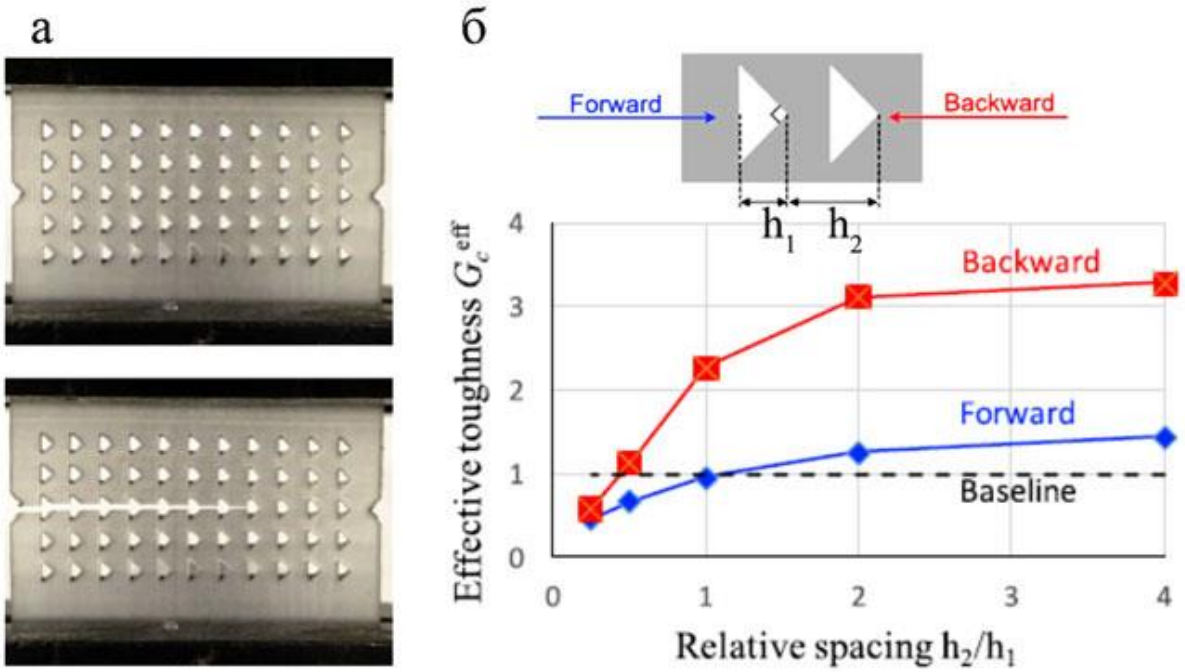

Рис. 1. **а** - Метаматериал из оргстекла с треугольными отверстиями (расстояние между треугольниками ~5мм, характерный временной интервал распространения трещины на один шаг ~0.5с); **б** - предельная нагрузка как функция отношения расстояния между треугольными отверстиями к высоте треугольника (штриховой линией (baseline) показана прочность материала в отсутствие отверстий [1]).

Для инициации разлома на границе пластинки из оргстекла была нанесена зарубка, так что трещина, стартуя от нее, распространялась от одного треугольного отверстия к другому (рис. 1). Как и ожидалось, прочность на разрыв в прямом направлении более чем вдвое уступала прочности в обратном (рис. 1б), но, что удивительно, и во что труднее всего поверить, так это в то, что прочность материала в любом направлении превышала прочность пластинки оргстекла без отверстий (штриховая линия рис. 1б). Таким образом, асимметрия и однонаправленность разрыва достигалась не за счет того, что в одном направлении материал становился более ломким, а за счет большего упрочнения в обратном направлении.

А. Пятаков

*1. N. R.Brodnik et al., Phys. Rev. Lett. **126,** 025503 (2021).*

КОНФЕРЕНЦИИ

Тринадцатые "Черноголовские чтения" - расширенный семинар, посвящённый Дню Российской науки, 12 февраля 2021 г.,
НЦЧ РАН (ул. Лесная, д.9, зал заседаний, *15:00*)

В связи с противовирусными ограничениями, мероприятие пройдет в очно-заочном режиме.

Программа

1. *"Современная акустоэлектроника: статус исследований в ИПТМ РАН"* - Рощупкин Дмитрий Валентинович, док. физ.-мат. наук, ИПТМ РАН

2. *"Порядок из хаоса: Как турбулентность порождает регулярные течения"* - Колоколов Игорь Валентинович, док. физ.-мат. наук, ИТФ РАН

3. *"Комплексные галогениды металлов с перовскитной структурой: новый класс полупроводниковых материалов для электроники и фотоники"* - Трошин Павел Анатольевич, к.х.н., ИПХФ РАН, Алдошин Сергей Михайлович, академик РАН, ИПХФ РАН

Ссылка для участия в удаленном доступе:
https://zoom.us/j/96723319344?pwd=ZFdYRzRrK2VJM29BM2dEVGpiVU0zUT09
Meeting-ID: 967 2331 9344
Kenncode: 976270

Жизнь длиною в век.....

9 января, на 102-м году жизни в Москве скончался выдающийся советский и российский физик-теоретик, старейший член Российской академии наук **Исаак Маркович Халатников**.

Оборвалась долгая и плодотворная жизнь замечательного ученого, основателя Института теоретической физики им. Л.Д. Ландау, прекрасного человека.

Исаак Маркович участвовал в создании нашей водородной бомбы и был удостоен в 1953 году Сталинской премии. Он участвовал в разработке первой советской атомной бомбы.

И.М. Халатников работал с академиками А.Д. Сахаровым и И.В. Курчатовым, с лауреатами Нобелевской премии по физике П.Л. Капицей, Л.Д. Ландау и А.А. Абрикосовым. Занимался квантовой электродинамикой, теорией квантовых жидкостей и космологией.

И.М. Халатников был членом президиума Научного центра РАН в Черноголовке, членом Лондонского королевского общества. Он был награжден орденом "Знак Почета", трижды орденом Трудового Красного Знамени, дважды орденом Дружбы народов, орденом "За заслуги перед Отечеством" III степени, орденом Александра Невского и другими государственными наградами, в том числе как участник Великой Отечественной войны.

Светлая память о великом человеке сохранится в сердцах поколений исследователей.

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, А.Пятаков, З.Пятакова
Выпускающий редактор: И.Фурлетова
Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64