

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Мембраны из углеродных нанотрубок для гемодиализа

Биологические мембраны в почке обеспечивают быстрое выделение токсичных веществ и поддерживают необходимый баланс ионов калия, натрия и др. К сожалению, при некоторых заболеваниях почек приходится прибегать к гемодиализу – методу внепочечного очищения крови и нормализации нарушений водного и электролитного балансов. Мембраны для гемодиализа должны обеспечить высокую степень очистки наряду с высокой проницаемостью. До сих пор не удается получить синтетические мембранные материалы, которые полностью отвечали бы этим требованиям – при повышении проницаемости снижается селективность, и наоборот. В результате требуются длительные сеансы лечения. Исследователи возлагают надежды на новые наноматериалы, особенно на графен и углеродные нанотрубки, которые уже хорошо зарекомендовали себя в мембранах для очистки и разделения жидкостей и газов. Из одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ), покрытых молекулами липидов, даже были созданы синтетические аналоги транспортных каналов в клеточных мембранах [1]. Однако диффузией в диализных мембранах управляет градиент концентраций. Считается, что в этом случае каналы из ОСНТ не могут обеспечить высокую проницаемость. Скорость диффузии малых ионов в таких узких порах должна быть равна или меньше скорости диффузии в объеме материала или так называемой затрудненной диффузии. Удивительные результаты, полученные недавно американскими учеными [2], опровергли сложившееся мнение. Авторы сделали мембраны из массива (“леса”) вертикально ориентированных одностенных углеродных нанотрубок со средним диаметром 2,2 нм. Количество нанотрубок контролировали, т.к. это важно для определения вклада сопротивления пограничного слоя на поверхности мембраны. Измерения диффузии различных солей и воды проводили в обычной диффузионной ячейке при создании градиента концентраций. Транспорт в ОСНТ оказался очень быстрым, скорость диффузии больше, чем на порядок, превышает ожидаемую величину. Сложные эксперименты подтвердили, что высокая проницаемость обусловлена именно диффузией по каналам нанотрубок, а не другими причинами (например, наличием каких-либо дефектов, стоков). Для этих экспериментов использовали ОСНТ мембраны трех типов (по 5 экземпляров каждого) (рис. 1). Промежутки между нанотрубками (а в контрольных опытах и сами каналы) заполняли париленом.

И далее ...

ГРАФЕН

3 Графен в японском стиле

ФОТОНИКА

4 Оптические гребёнки:
теперь на интегральных
микросхемах

СНОВА К ОСНОВАМ

6 Ледовая пахота или снова о
том, почему лед скользкий

КОНФЕРЕНЦИИ

7 International Conference on
Low-dimensional materials:
theory, modeling, experiment
(LDM2021) July 12-17, 2021,
Dubna, Russia

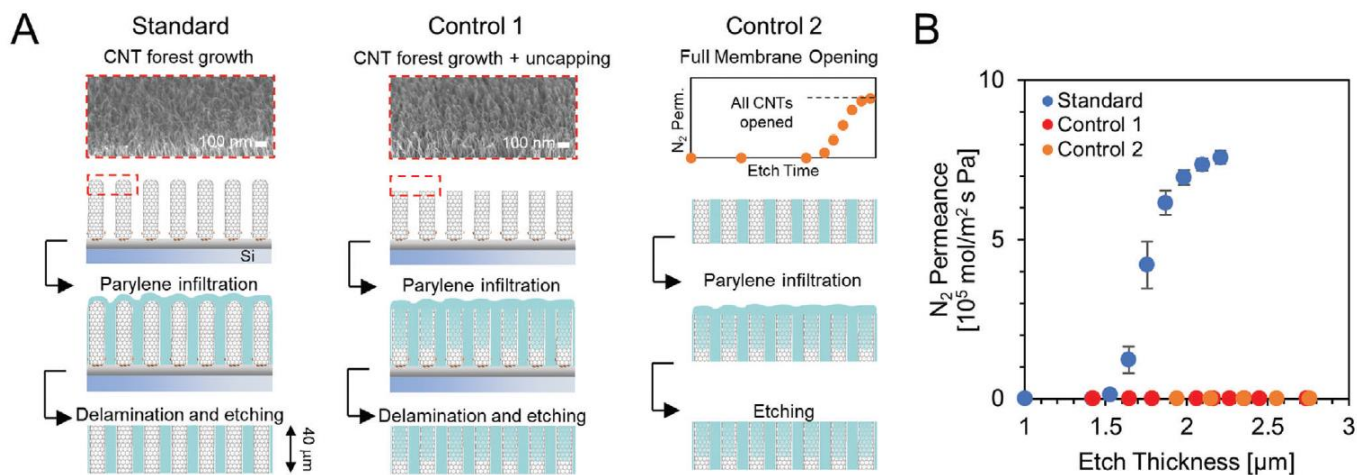


Рис. 1. А – Этапы изготовления стандартной и двух контрольных мембран. Для стандартной мембраны приведено SEM изображение выращенного массива ОСНТ, для контрольной мембраны 1 – SEM изображение выращенного массива ОСНТ после травления, открывающего нанотрубки. Для контрольной мембраны 2 приведен график зависимости проницаемости азота от времени травления, удаляющего парилена. В – Проницаемость азота для всех мембран в зависимости от глубины травления

(Парилена – полимер, обладающий очень высокими барьерными свойствами и часто используемый в виде капсулирующих покрытий).

Затем массив ОСНТ отделяли от подложки, проводили нужное плазменное травление и измеряли проницаемость.

Для изготовления стандартных мембран (Standard, рис. 1А) использовали закрытые нанотрубки, т.е. парилена заполнял только промежутки между ними и закрывал поверхность. Травление верхнего слоя открывало каналы. Во втором случае (Control 1, рис. 1А) сначала с помощью травления “открывали” ОСНТ, после чего заполняли париленом как промежутки, так и каналы. Для изготовления второй контрольной мембраны (Control 2, рис. 1А) полностью открытую стандартную мембрану Standard снова заполняли париленом и проводили травление. На графике видно, что по мере удаления парилена, т.е. освобождения ОСНТ каналов, быстро растет проницаемость. Проницаемость азота в зависимости от глубины травления измеряли для всех мембран (рис. 1В). Рост проницаемости наблюдали только для стандартной мембраны.

На рис. 2 представлены схематические изображения мембраны, через каналы которой проходят ионы калия и хлора, и мембраны с заблокированными каналами.

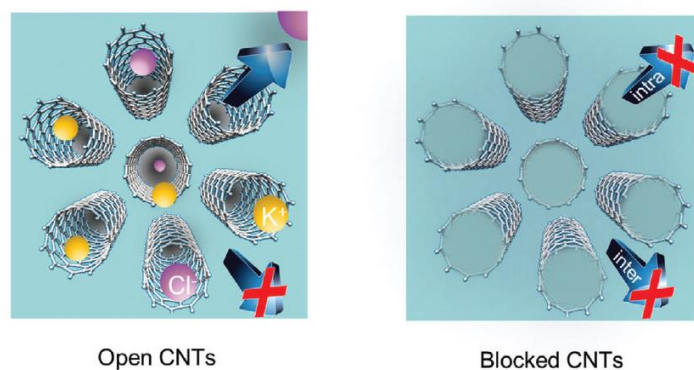


Рис. 2. Схематические изображения стандартной мембраны с открытыми каналами (слева) и контрольных мембран с заблокированными нанотрубками (справа).

Для изучения механизма необычайно быстрого транспорта внутри нанотрубок авторы [2] использовали математическое моделирование, ЯМР исследования и др. Несмотря на это, полное понимание не достигнуто. По-видимому, эти явления, происходящие в ограниченном нанообъеме (в условиях “наноконфайнмента”), относятся к области нанофлюидики. Тем не менее, можно уверенно говорить о важности полученных результатов для улучшения качества гемодиализа. На рис. 3 представлены результаты сравнения проницаемости ионов калия для различных, в том числе коммерческих мембран.

Авторы [2] считают, что результаты их исследований помогут создать устройства на основе

ОСНТ не только для диализа, но и для биосепарации, доставки лекарств, а также для хранения энергии.

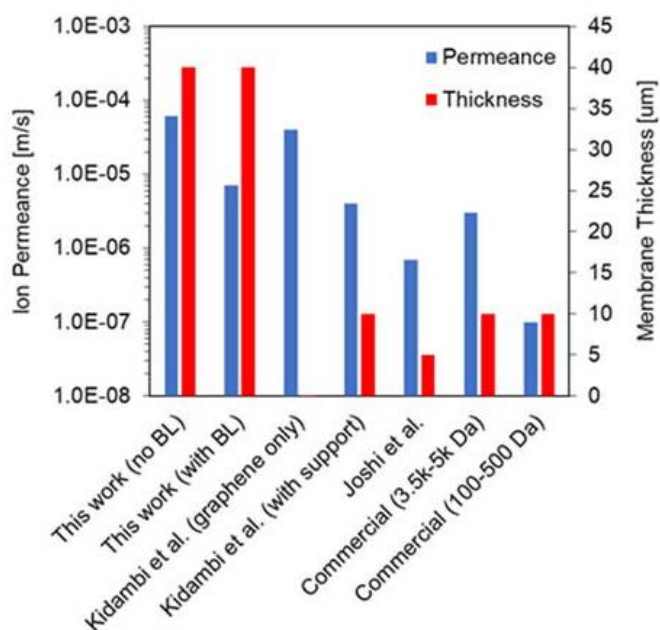


Рис. 3. Сравнение проницаемости ионов для мембран разного типа. Для мембраны [2] приведена проницаемость без вклада пограничного слоя (по BL) и общая мембранная проницаемость (with BL).

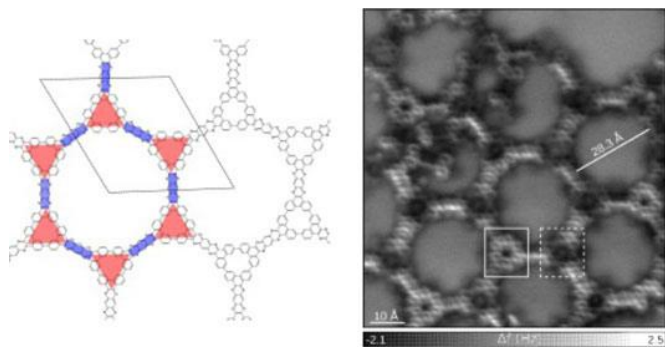
О. Алексеева

1. *ПерсТ* 21, вып.23, с.4 (2014).
2. S.F.Buchsbaum et al., *Adv. Sci.* 8, 2001802 (2021).

ГРАФЕН

Графен в японском стиле

Коллективу швейцарских исследователей из Univ. of Basel и Univ. of Bern [1] удалось впервые получить допированный азотом кагоме-графен. Такой графен обладает уникальной структурой, которая представляет собой комбинацию правильной шестиугольной и треугольной подрешеток (см. рис.).



Допированный азотом кагоме-графен: атомная структура (слева) и изображение, полученное с помощью атомно-силового микроскопа (справа)

Название кагоме происходит от древнего японского искусства плетения бамбука, когда при производстве корзин использовали в точности такой же узор. Согласно теоретическим предсказаниям допированный азотом графен с решеткой кагоме должен обладать электронными и магнитными характеристиками, отличными от традиционного графена, проявляя, кроме всего прочего, сверхпроводящие свойства. Его синтез авторы осуществили на поверхности серебра Ag(111) с помощью реакции Ульмана и последующего нагрева. В качестве прекурсоров использовали функционализированные атомами брома молекулы ТВQP. Дальнейший анализ структуры и электронных характеристик полученного материала исследователи проводили с помощью атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии (см. рис.). В процессе анализа они обратили внимание на то, что инжектированные в образец электроны, обладающие определенной энергией, оказываются “пойманными” между треугольниками кристаллической решетки кагоме-графена и становятся локализованными. По мнению авторов, это приводит к сильному межэлектронному взаимодействию, что может способствовать переходу материала в сверхпроводящее состояние. Расчеты электронной зонной структуры и плотности электронных состояний в рамках теории функционала плотности в программе Ср2k кагоме-графена как на подложке, так и в газовой фазе свидетельствуют, что этот материал как таковой можно отнести к полупроводникам с диэлектрической щелью порядка одного электронвольта. Таким образом, по аналогии с транзистором, его проводящие свойства можно легко переключать. Авторы уверены, что успешный синтез допированного азотом кагоме-графена открывает широкие перспективы его применения. По их мнению, он может быть использован в электронных датчиках, чипах и квантовых компьютерах. И, в конце концов, это просто по-восточному красиво!

Рассказ авторов о своей работе можно посмотреть на их официальном YouTube-канале по ссылке:

<https://www.youtube.com/watch?v=q0gxLKR379s>

М. Маслов

1. R.Pawlak et al., *Ang. Chem. Int. Ed.* (2021). DOI: 10.1002/anie.202016469

ФОТОНИКА

Оптические гребёнки: теперь на интегральных микросхемах

Оптические гребенки – сигналы, спектр которых представляет собой набор узких линий, разделённых эквидистантными по частоте интервалами – в настоящее время применяются для систем спутниковой навигации, в оптических атомных часах, для калибровки спектрометров в астрономии и т.д. Их широкому распространению препятствует сложность и дороговизна производства – требуется лазер с очень узким спектром, нелинейная среда, нетривиальная компоновка системы. Создание оптических гребенок, совместимых с технологией интегральных микросхем на кремнии – важная научная и техническая задача, за которую взялась международная группа исследователей из Российского квантового центра, МГУ им. Ломоносова, МФТИ, Политехнической школы в Лозанне (Швейцария) и успешно продемонстрировала оптическую гребенку на чипе в своей статье [1]. Значение этого достижения трудно осознать вне контекста предшествующих ему открытий, потому сделаем небольшой экскурс в физику оптических микрорезонаторов.

В акустике зданий известен эффект шепчущей галереи – шёпот хорошо распространяется вдоль стен круглого помещения, но не слышен в центральной его части. В качестве примера, вслед за лордом Рэлеем, обычно приводят галерею под куполом лондонского собора Святого Павла (рис. 1а), но он также наблюдается и в римском Соборе Святого Петра, в индийском Тадж-Махале, в пекинском Храме Неба и даже на станции “Маяковская” московского метрополитена. Образование аналогичных оптических мод обнаружили в высокодобротных оптических микрорезонаторах – кварцевых микросферах – ученые под руководством чл.-корр. РАН В.Б. Брагинского на физическом факультете МГУ [2] (рис. 1б).

Если излучение полупроводникового лазера направить на микрорезонатор с модами шепчущей галереи, то за счет механизма *затягивания* возникает эффект сужения линии генерации полупроводникового лазера, что было обнаружено в 1998 г. учеными физического факультета МГУ и ФИАН на кварцевой микросфере [3]. Спустя почти два десятилетия в лаборатории калифорнийской компании OEwaves Inc [4] создали совместимую с интегральными микросхемами систему из полупроводникового лазера и плоского кольцевого резонатора с эффектом затягивания (рис. 1в).

Статью [1] необходимо рассматривать также в контексте другого сюжета – образования керровских оптических гребенок в нелинейном волноводе: несущая частота лазера за счёт электрооптического эффекта Керра в нелинейной среде микрорезонатора многократно смешивается с модами шепчущей галереи, и формируется система солитонов, разделённых эквидистантными по частоте интервалами (рис. 2, подробнее см. обзор [5]).

Важной вехой на пути интегрирования генераторов оптических гребенок в фотонные микросхемы стала разработка на основе нитрида кремния Si_3N_4 технологии создания микрорезонаторов с заданными дисперсионными характеристиками [6]. Нитрид кремния – материал с высокой нелинейностью – обладает в области генерации нормальной дисперсией, а для эквидистантности мод и баланса между дисперсией и нелинейностью нужны аномальные дисперсионные свойства. Дисперсия управляется механическими напряжениями, не приводящими к разрушению материала. Эта технология по аналогии с искусством изготовления да-

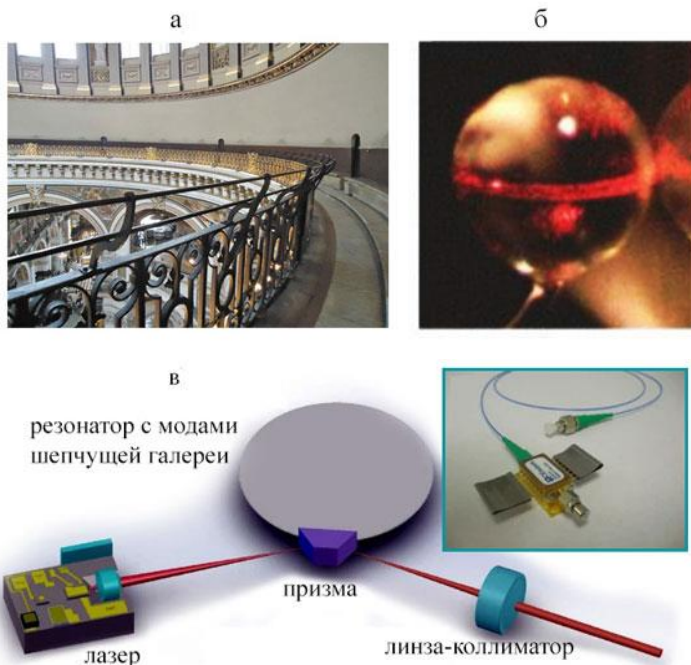


Рис. 1. Моды шепчущей галереи: *а* - в соборе святого Павла; *б* - в кварцевой микросфере; *в* - схема полупроводникового лазера с узким спектром, и ее реализация в сборке (из статьи [4])

масской стали получила название “дамасского процесса”: на кремниевую подложку заранее наносили периодическую структуру с заданными параметрами для предотвращения растрескивания, затем напыляли в несколько

слоев нитрид кремния. Технология применительно к кольцевым микрорезонаторам разработана учеными Политехнической Школы в Лозанне в тесном сотрудничестве с российскими и германскими коллегами.

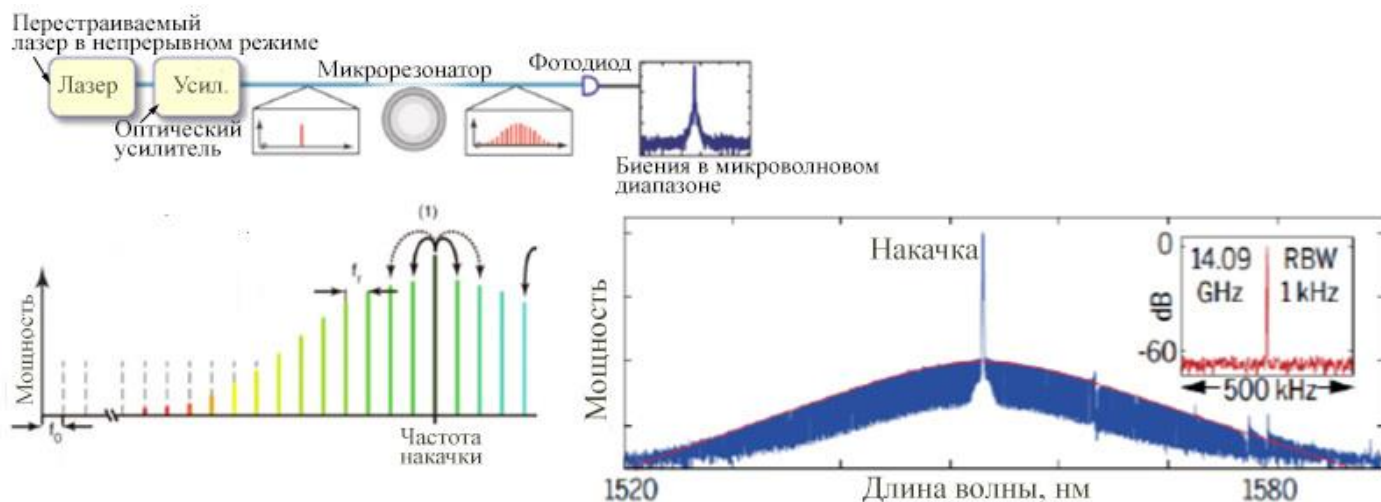


Рис. 2. Схема получения оптической гребенки (рисунки по материалам статьи [5])

Как видим, и для эффекта затягивания, и для генерации оптических гребенок используется кольцевой микрорезонатор. А что, если совместить оба эффекта: использовать один и тот же микрорезонатор как для создания одночастотного лазера, так и для генерации оптических гребенок? Хотя по расчетам исследователей, частотная область, в которой происходит затягивание, и область генерации гребенок не совпадали между собой, российские ученые всё же обнаружили эффект, о чем сообщили в статье [7]. Таким образом, была открыта дорога к созданию оптической гребенки на чипе – с небольшим полупроводниковым лазером и микрорезонатором на нитриде кремния.

Ваня динамики генерации оптических гребенок, включающие в себя независимые экспериментальные методики, например частотно-разрешенное оптическое стробирование, разработали метод спектрограмм для визуализации динамических процессов и создали полноценную научную базу для производства оптических гребенок на кремниевом чипе.

Разрешить противоречие между теорией и экспериментом удалось в недавней статье российско-швейцарской группы [1], послужившей информационным поводом к написанию этой заметки. Оказывается, учет нелинейных эффектов Керра в теории затягивания существенным образом влияет на полосу генерации. Казалось бы, нелинейность среды полупроводникового лазера значительно больше, чем нелинейность волновода, и по всем предпосылкам учет эффекта Керра должен был дать лишь малые поправки. Однако за счет высокой добротности микрорезонатора слабая нелинейность накапливается и перемещает полосу затягивания в область генерации оптической гребенки.

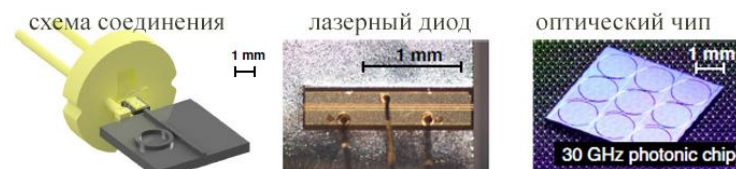


Рис. 3. Схема и фото лазера, микрочипа и их соединения из статьи [1]

3. Пятакова, А. Пятаков

1. A.S.Voloshin et al., *Nature Commun.* **12**, 235 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20196-y>
2. V.B.Braginsky et al., *Physics Letters A* **137**, 393 (1989).
3. V.V.Vassiliev et al., *Optics Commun.* **158**, 305 (1998).
4. W.Liang et al., *Nature Commun.* **6**, 7371 (2015).
5. T.J.Kippenberg et al., *Science* **361**, eaan8083 (2018).
6. M.H.P.Pfeiffer et al., *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **24**, 1–11 (2018).
7. N.G.Pavlov et al., *Nature Photon.* **12**, 694 (2018).

СНОВА К ОСНОВАМ

Ледовая пахота или снова о том, почему лед скользкий

Конькобежный спорт занимает особое место в культуре Голландии, но природа уже не часто балует пейзажами с покрытыми льдом канала-

ми, знакомыми по полотнам времен золотого века голландской живописи. Тем не менее, это не помешало ученым из Научного парка Амстердама исследовать лед в лаборатории, и их работа [1] посвящена проблеме трения на льду.

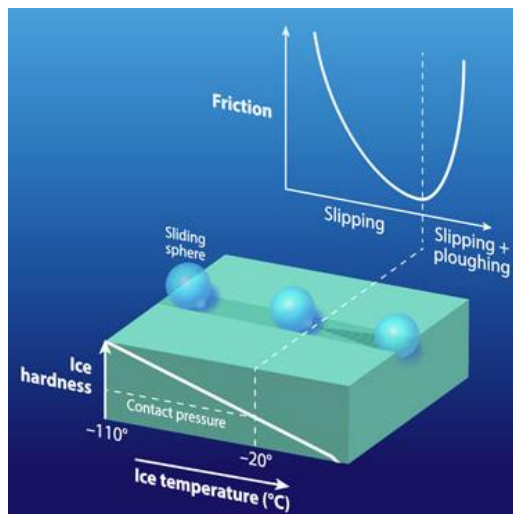


Рис. 1. А - Фрагмент картины Х. Аверкампа “Зимний пейзаж с конькобежцами” (1609г.)
Б - Механизмы трения при различных температурах: slipping – скольжение, ploughing – “вспашка” [2].

Вопрос о том, почему лед скользкий, дебатирется уже не первое столетие (его можно найти и в “Занимательной физике” Я.И. Перельмана). Существует, по крайней мере, три версии происхождения этого явления: 1) плавление поверхности льда под действием давления; 2) плавление под действием трения; 3) изначальное существование на поверхности льда водяной пленки (на такую возможность обращал внимание еще Фарадей [3]). Однако при этом мало уделялось внимание прочностным свойствам льда и тому, остается ли поверхностным контакт скользящего тела со льдом или имеет место проникновение скользящего тела в толщу льда. Восполнить данный пробел и была призвана работа [1].

Для опытов исследователи использовали шары различного диаметра, а также фрагмент лезвия конька, зажатые между вращающимся диском реометра и поверхностью льда. Эксперименты показали, что проникновение трущегося тела под лед имеет место, и этот эффект усиливается не только при росте давления, но и по мере приближения к нулю градусов Цельсия. Таким образом, для всякого трущегося о лед тела существует оптимальная температура, при которой трение минимально (рис. 1б): ниже этой температуры снижается подвижность молекул, что затрудняет образование пленки воды, а

выше этой температуры уменьшающаяся прочность льда вызывает эффект “вспашки” катка, что, конечно же, снова увеличивает трение.

А. Пятаков

1. R.W.Liefferink et al., *Phys. Rev. X*, **11**, 011025 (2021).
2. K.A.Gross, *Physics* **14**, 20 (2021).
3. M.Faraday, *Phil. Mag.* **17**(113), 162 (1859).

КОНФЕРЕНЦИИ

International Conference on Low-dimensional materials: theory, modeling, experiment (LDM2021). July 12-17, 2021, Dubna, Russia

Topics:

- 2D materials: graphene and others
- Nanoribbons and carbon nanotubes
- Dirac and Weyl metals and semimetals
- Transport phenomena in LDM
- LDM-based heterostructures
- LDM functionalization
- LDM in nano/bio electronic devices

Abstract submission opening day: **1 March 2021**

Abstract submission deadline: **25 April 2021**

The abstract is limited by one page, including formulas, figures, tables and references.

The file should be called by the name of the principal author (for example, "Ivanov.doc").

All abstracts should be sent by **e-mail:**
ldm@theor.jinr.ru

Web site: <https://indico.jinr.ru/event/1078/>

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