

Том 28, выпуск 5/6

март 2021 г.

В этом выпуске:

ФУЛЛЕРЕНА И НАНОТРУБКИ**Новые титансодержащие комплексы для водородных аккумуляторов**

В связи с непрекращающимся поиском возобновляемых и экологически чистых источников энергии интерес к водородному топливу и, конечно, материалам, способным запасать водород, не угасает. Установленные в настоящее время Министерством энергетики США (DOE) целевые показатели эффективности для диапазонов рабочих температур и давлений таких материалов составляют, соответственно, $233.15 \div 378.15$ К и $0.3 \div 1.2$ МПа, а энергия адсорбции в расчете на одну молекулу H_2 должна находиться в пределах от 0.2 до 0.6 эВ для обеспечения обратимости процессов запасаения и извлечения газа. Некоторое время в качестве концентраторов водорода считались перспективными чисто углеродные наноструктуры, в частности фуллерены. Однако их широкое практическое применение оказалось невозможным. В работе [1] исследователей из Саудовской Аравии и Египта авторы предположили, что одним из возможных путей решения этой проблемы станет использование титана. Так, атом титана, осажденный на самый маленький возможный фуллерен C_{20} или на его кремниевый аналог Si_{20} , по мнению исследователей, способен существенно улучшить их водород-аккумулирующие свойства, что позволит как углеродному, так и кремниевому фуллеренам дотянуться до целевых показателей DOI или даже превысить их. К слову, незамещенный Si_{20} , как оказалось, не обладает формой привычного додекаэдра, поэтому авторам пришлось поместить атом калия внутрь кремниевой клетки, получив тем самым эндоэдральное соединение $K@Si_{20}$ с более комфортной для глаза структурой. Итак, исследователи воспользовались теорией функционала плотности, а именно ее реализацией в программе Gaussian09, и на уровне теории B3LYP/6-311G(d,p) и M06-2X/6-311G(d,p) рассчитали совокупность структурных, электронных и энергетических характеристик допированных титаном молекул C_{20} , Si_{20} и $K@Si_{20}$, а также молекулярных комплексов на их основе, содержащих водород, вида nH_2/TiC_{20} , $nH_2/TiSi_{20}$ и $nH_2/K@TiSi_{20}$, где $n = 1 \div 6$. Авторы установили, что атом титана ковалентно связывается с двумя соседними (C или Si) атомами фуллереновой клетки, уменьшая при этом ряд характеристик титансодержащих комплексов, таких как НОМО-LUMO щель, химическую жесткость и энергию связи, по сравнению с недопированными фуллеренами, и увеличивая реакционную способность, а молекулы

И далее ...

МИКРОТЕХНОЛОГИИ

- 2 Зеленая электроника: мягкий актуатор из венериной мухоловки

СПИНТРОНИКА

- 3 Антиферромагнитные доменные стенки в свете новых методов зондовой магнитометрии

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

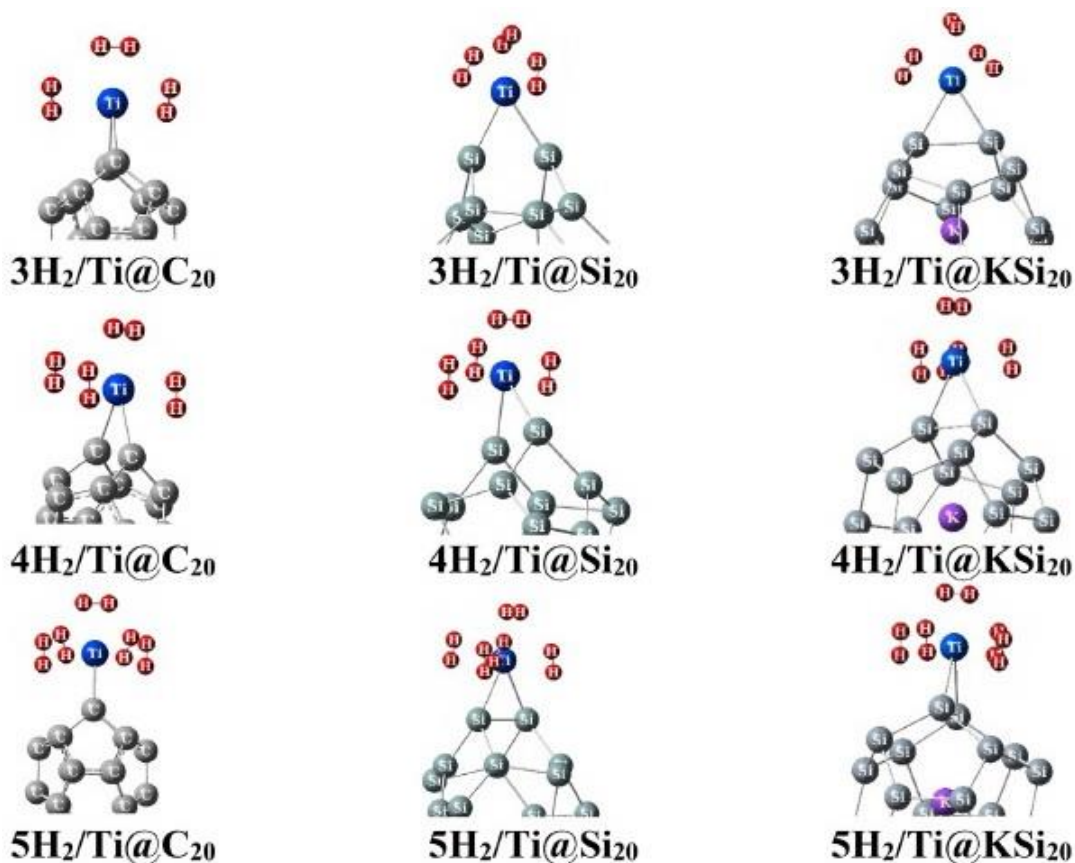
- 5 Шелковичные черви создают новые нанокompозиты *in vivo*

КОНФЕРЕНЦИИ

- 7 XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС–XXII), 25-28 августа 2021 г., г. Екатеринбург

Международная конференция “Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах”, IX Международный семинар молодых ученых “Магнитные фазовые переходы” 12-17 сентября 2021, г. Махачкала, Республика Дагестан, Россия

International Conference “Functional Materials” (ICFM-2021), October 3–7, 2021, Alushta, Crimea, Russia



Оптимизированные структуры молекулярных комплексов $n\text{H}_2/\text{TiC}_{20}$, $n\text{H}_2/\text{TiSi}_{20}$ и $n\text{H}_2/\text{K@TiSi}_{20}$ с $n = 3\div 5$

водорода “закрепляются” на допированных фуллеренах с помощью механизмов физической сорбции (см. рис.). В конце концов, авторы пришли к выводу, что наиболее перспективным материалом для запасаания водорода должен стать K@TiSi_{20} . Во-первых, исходя из полученных данных, такая система способна удерживать до шести молекул водорода, а, во-вторых, для любого (от одной до шести) числа молекул H_2 энергия адсорбции в расчете на молекулу полностью удовлетворяет современным требованиям DOE. Будем надеяться, что экспериментальное подтверждение полученных результатов не заставит себя ждать.

М. Маслов

1. H.Y. Ammar et al., Int. J. Hydrogen Energy (2021). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.231

МИКРОТЕХНОЛОГИИ

Зеленая электроника: мягкий актуатор из венериной мухоловки

Мягкие актуаторы – устройства, позволяющие бережно, точно управляемыми перемещениями манипулировать предметами – стали актуальными в процессе развития робототехники и автоматизации процессов. Такие устройства

разрабатываются на базе жидкостных или пневматических эластомеров, материалов с памятью формы и электроактивных полимеров, также существуют биогибридные актуаторы, использующие искусственные мышцы или подвижные клетки. Наблюдательные исследователи часто подмечают в природе то, что может прийти на помощь технике. Растения могут позволить создавать устройства с малым энергопотреблением, не прибегая к сложным технологиям приготовления искусственных мышц. Ученым из Сингапура удалось создать электронную систему управления хищным растением – венериной мухоловкой, о чем они опубликовали статью в Nature Electronics [1].

Система управления представляет собой пару гибких электродов из золотой сеточки, приклеенных к долям листа снаружи, на один из которых подается управляющее напряжение, а второй служит для контроля потенциала действия (рис. 1). Отдельной задачей стало согласование импедансов электрода и растения, для этой цели был подобран специальный клеящий гидрогель. При подаче на электрод ступенчатого импульса напряжением 1.5 В мухоловка начинала закрываться, причем минимальный временной

интервал между началом импульса и началом закрытия составлял 1.3 с. Что важно, потребляемая мощность такого “фитоактуатора” составила всего лишь 0.01 мВт (для сравнения, аналогичные по механической работе приборы потребляют 0.1–1 Вт). Напряжение в данном случае выполняет только сигнальную роль. Такое малое энергопотребление возможно потому, что движение осуществляется мухоловкой за счет ее внутренних процессов, поддерживаемых фотосинтезом.

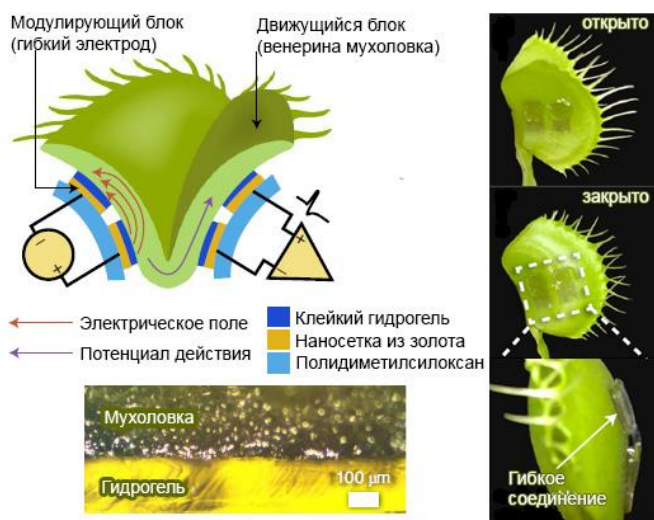


Рис. 1. Схема и фотография электрической системы управления мухоловкой.

Управление растениями со смартфона уже не является фантастикой. Ученые продемонстрировали систему, позволяющую открывать и закрывать мухоловку сигналом со смартфона (рис. 2). Управляющее напряжение подается от Wi-Fi модуля, который принимает сигналы приложения, и мухоловка закрывается и открывается. Для удобства использования ловушка мухоловки может быть отсоединена от корней растения и помещена в специальный гидрогель, и в таком виде она может работать около суток.

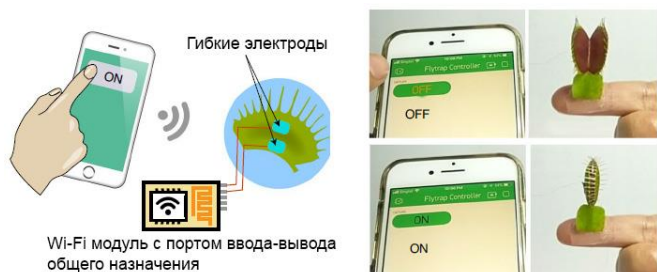


Рис. 2. Управление мухоловкой со смартфона

На рис. 3 приведены фотографии мухоловки как ладони роботизированной “руки”, взявшей тонкую платиновую проволочку (рис. 3а) и поймавшей движущуюся гирьку (рис. 3б).

ПерсТ, 2021, том 28, выпуск 5/6

Остается только восхититься изобретательностью природы и научного сообщества.

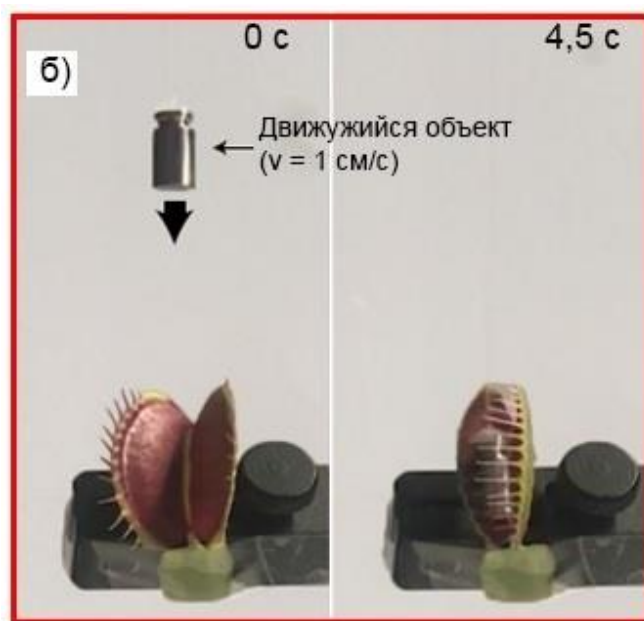
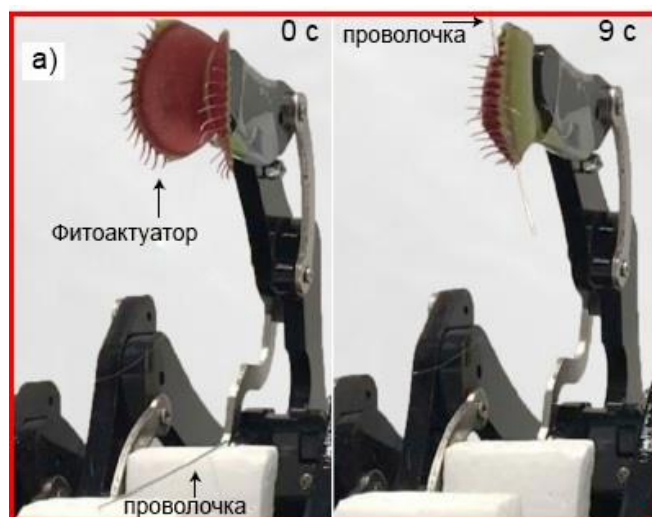


Рис. 3. Работа фитоактуатора для поднятия предметов и захвата движущихся объектов

3. Пятакова

1. W.Li et al., Nature Electronics 4, 134 (2021).

СПИНТРОНИКА

Антиферромагнитные доменные стенки в свете новых методов зондовой магнитометрии

Доменные стенки в антиферромагнетиках – своего рода черные кошки в темной комнате: намагниченности подрешеток в антиферромагнетиках полностью компенсируют друг друга, и кажется невозможным наблюдать субмикронные границы, разделяющие домены, визуализация которых сама по себе представляет нетривиальную задачу. Тем не менее, в последний месяц появились две статьи, в которых с помощью нового сверхчувствительного метода

наблюдения наноразмерных структур – сканирующей зондовой магнитометрии на NV-центрах – удалось наблюдать доменные стенки в магнитоэлектрическом антиферромагнетике Cr_2O_3 [1, 2].

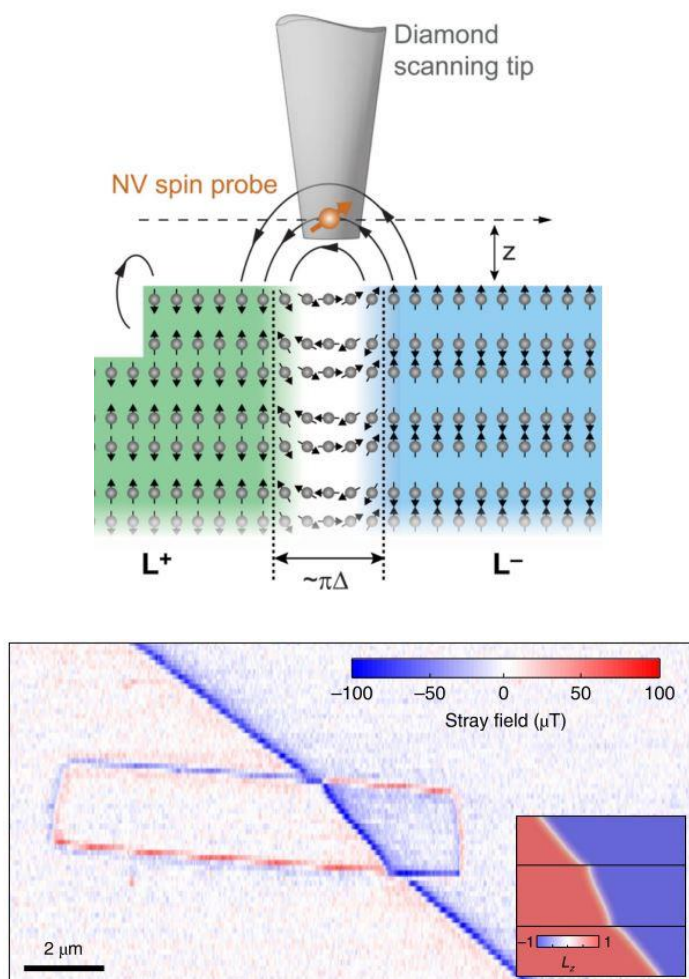


Рис. 1 Наблюдение доменных границ в антиферромагнетике: *a* – поля рассеяния, возникающие в антиферромагнетике на доменных границах и на топографических особенностях образца [2]; *б* – “преломление” доменных границ на границах прямоугольного выступа [1].

Об уникальной методике односпиновой магнитометрии уже рассказывалось в *ПерсТ* [3]: NV-центр представляет собой одиночный дефект в алмазном зонде – азото-замещенную вакансию, по спектру фотолюминесценции которой определяют величину магнитного поля, в котором она находится, с чувствительностью на уровне $\sim 1\mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$. Впрочем, при полной компенсации намагниченностей подрешеток антиферромагнетика никакой даже сверхчувствительный магнитный зонд не поймает сигнал. Поэтому выбор материала не случаен: симметрия кристалла Cr_2O_3 предполагает наличие в нем линейного магнитоэлектрического эффекта, т.е. возникновение намагниченности в

электрическом поле. На границах и интерфейсах нарушение пространственной инверсии в распределении антиферромагнитного параметра порядка приводит к образованию локальных электрических полей, приводящих к раскомпенсации антиферромагнитных подрешеток и возникновению конечной намагниченности¹. Такое может происходить в местах расположения доменных границ, а также топографических неровностей (рис. 1а): возникающие вблизи них поля рассеяния можно детектировать с помощью чувствительного зонда.

Любопытно, что доменная стенка, пересекающая ступенчатый выступ “преломляется” на нем, причем это слово можно даже писать без кавычек, поскольку энергетические соображения диктуют такой же закон преломления, как у света – отношение синусов углов падения и преломления равно константе, которая определяется только геометрией выступа (рис. 1 б).

Новый метод позволил ответить также на вопросы, давно занимавшие умы исследователей антиферромагнетизма. В частности, загадкой долгое время оставалось какой тип доменных границ реализуется в антиферромагнетике: блоховский (с вращением параметра порядка в плоскости границы) или неелевский (с вращением в перпендикулярной плоскости). В ферромагнетиках и ферримагнетиках, как правило, между доменами формируются стенки Блоха, поскольку они свободны от дополнительных вкладов в энергию, связанных с образованием магнитных полюсов на двух сторонах границы, а в стенке Нееля такие полюса образуются. Поскольку в антиферромагнетиках магнитостатического вклада в энергию не ожидается, то логично предположить, что образование стенок Нееля и Блоха равновероятно. Однако, как показали авторы работы [2], в оксиде хрома блоховский сценарий оказался явно предпочтительнее (исключение составил только случай с сильной магнитной анизотропией в плоскости образца и только для стенок, нормаль к которым близка к направлению легкой оси). Этот неожиданный на первый взгляд результат, объясняется все той же раскомпенсацией и возникновением намагниченности, благодаря ко-

¹ Магнитоэлектрический эффект описывается инвариантом PLM, составленным из электрического, антиферромагнитного и магнитного параметров порядка, соответственно. По аналогии с ним можно написать инвариант $\nabla \mathbf{L} * \mathbf{M}$, где роль полярного вектора будет выполнять векторный дифференциальный оператор ∇ .

торой становится возможным само наблюдение границ. Измерения профиля доменных границ стенок Блоха и Нееля подтверждают классическое соотношение, согласно которому относительное уменьшение толщины стенки Нееля по сравнению со стенкой Блоха пропорционально величине отношения магнитостатической энергии к энергии анизотропии.

Вопрос о стенках Блоха и Нееля имеет не только академический интерес: внутреннее строение доменной границы определяет ее движение под действием внешних воздействий, в частности спин-поляризованного тока, что имеет большое значение для спиновой электроники.

А. Пятаков

1. N.Hendrich et al., *Nature Phys.* (2021), <http://dx.doi.org/10.1038/s41567-020-01157-0>
2. M.S.Wornle et al., *Phys. Rev. B* **103**, 094426 (2021).
3. *ПерсТ* **24**, вып. 19-20, с. 4 (2017).

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

Шелковичные черви создают новые наноконкомпозиты *in vivo*

Лёгкий, прочный, эластичный шёлк тутового шелкопряда *Bombyx mori* используют не только в текстильной промышленности, но также в технике и медицине. Этот материал обладает свойствами биосовместимости и биоразлагаемости – в его основе белки фиброины (~ 75%) и образующие поверхностный слой белки серицины (~ 25%). В последнее время появилось довольно много работ, посвященных созданию сверхпрочных композитов на основе шелковых нитей. Применяют модификацию уже полученных волокон – добавление наночастиц металлов, оксидов, специальную химическую обработку органическими растворителями. Эти методы требуют использования сложного дорогого оборудования и/или вредных реагентов. Несколько лет назад китайские ученые предложили новый подход – упрочнять шелк *in vivo* [1]. Для этого надо всего лишь подобрать правильное питание для шелковичных червей (точнее, гусениц тутового шелкопряда). Исследователи кормили червей листьями тутового дерева (их любимой пищей), на которые распыляли суспензии графена или углеродных нанотрубок. Добавки этих наноматериалов внедрились в шелковую нить на стадии формирования и заметно упрочнили ее. (Об этой работе и о замечательных наблюдениях Л. Н. Толстого за шелковичным “червячком”, обматывающим

ПерсТ, 2021, том 28, выпуск 5/6

себя непрерывной шёлковой нитью, было рассказано в *ПерсТе* [2]). Однако остается вопрос токсичности углеродных наноматериалов. Недавно ученые из Японии предложили другой вариант – добавлять в пищу червей нановолокна целлюлозы, получаемой из растений [3]. Наноструктурированную целлюлозу (нановолокна, нанокристаллы) – лёгкий, прочный, биосовместимый материал, уже широко используют в композитах для энергетики и биомедицины, в том числе как армирующие добавки (см., например, обзор [4]). Японские исследователи приготовили корм с 0, 5 и 10 масс.% нановолокон целлюлозы (С-0, С-5 и С-10). На рис. 1 приведены фотографии шелковичного червя, корма и полученных коконов.

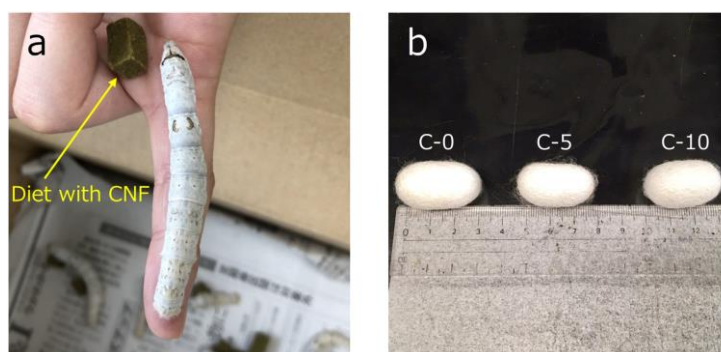


Рис. 1. Фотографии шелковичного червя, корма (а) и коконов, полученных при разной концентрации нановолокон целлюлозы (0.5 и 10 масс.%) в корме (b).

Испытания на растяжение показали, что модуль Юнга и предел прочности при растяжении для нити из кокона С-5 по сравнению с нитью кокона С-0 выросли в 2.1 и 1.8 раз (рис. 2b и 2с, соответственно).

Разобраться в причинах существенного улучшения механических свойств С-5 помогли исследования с использованием атомно-силовой микроскопии и Фурье ИК спектроскопии. Оказалось, что армирующие нановолокна целлюлозы равномерно распределены в шелковой нити и ориентированы вдоль ее оси, что и создает прочный наноконкомпозит. Плотность нити для образца С-5 равна 1.35 г/см³, т.е. немного больше, чем плотность для образца С-0 (1.29 г/см³). А вот плотность С-10, равная 1.10 г/см³, заметно ниже, чем у С-0, и механические свойства практически не изменились. Видимо, при большой концентрации все нановолокна не могут ориентироваться в продольном направлении, и образуют неупорядоченные скопления и, соответственно, поры (что подтверждается меньшей плотностью).

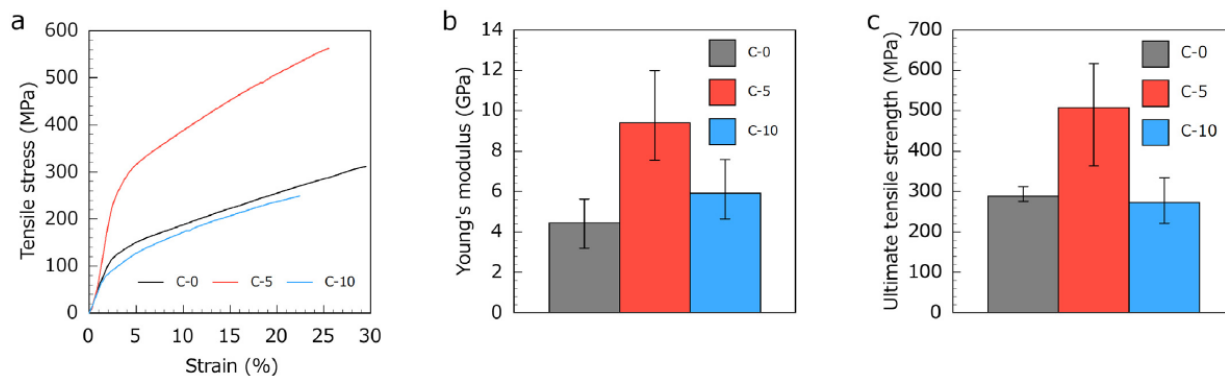


Рис. 2. Испытания на растяжение. Типичная кривая напряжение-деформация (а), модуль Юнга (b), предел прочности при растяжении (с).

Ключевым моментом является формирование структуры в жидкой текучей среде *in vivo*. В специальных парных шелкоотделительных железах в теле червя накапливаются растворимые белки (фиброины и серицины), образовавшиеся из переваренной пищи. Туда же попадают и нановолокна целлюлозы. При образовании шелковой нити этот раствор перемещается к передней части железы, представляющей собой воронку, диаметр которой резко уменьшается. Затем жидкость проходит через длинный тонкий канал к выходному отверстию на губе червя. При этом глобулы белка вытягиваются, образуя фибриллярную структуру, а нановолокна целлюлозы выстраиваются по направлению потока. Жидкость выдавливается и мгновенно твердеет на воздухе в результате конформационных изменений белков. В результате образуется шелковая нить с продольно ориентированными нановолокнами целлюлозы. Таким образом, авторы [3] предложили простой экологичный метод создания новых композитов *in vivo* с помощью “прядильного аппарата” шелковичных червей.

Еще одно применение шелковичным червям недавно нашли другие японские ученые [5]. Правда, не в области нанотехнологий, а, скорее, в области биотехнологий, но очень актуальное. Они разработали быструю процедуру получения в теле гусениц рекомбинантного S-белка SARS-CoV-2 для производства вакцины от COVID-19. По их мнению, вакцина будет эффективной и недорогой...

Небольшое дополнение о шелководстве в России. Шелководство возникло в древнем Китае примерно 5 тысяч лет назад (по легенде юная жена императора случайно вытянула длинную нить, вылавливая из чашки с чаем кокон, упавший туда с тутового дерева). Сейчас Китай обеспечивает 80% мировой продукции.

А что можно сказать о шелководстве в России? Еще при царе Алексее Михайловиче в Астрахани появились первые “шелковые” сады и даже под Москвой в Измайлово были посажены тутовые деревья (царь их называл “предметом исключительного внимания и источником особенно широких ожиданий”) [6]. Петр I считал необходимым развитие своего, российского шелководства (как шелкоткачества, так и разведения шелкопрядов!). Были учреждены казенные “шелководные” заводы на Ахтубе, основаны плантации в Киеве, на Кавказе. При Екатерине II было положено начало крымскому шелководству. В СССР продолжали и развивали эти традиции, активно занимались расширением плантаций, племенным разведением шелкопряда, организацией промышленного производства шелковой нити и изделий из шелка. Однако после распада СССР практически все заводы и плантации оказались в бывших союзных республиках. Отрасль угасает, а, точнее, уже угасла. Возможно, за разведение шелкопрядов возьмутся фермеры... Тогда и российские ученые смогут создавать новые бионанокompозиты из шелковой нити.

О. Алексеева

1. Q. Wang et al., *Nano Lett.* **16**, 6695 (2016.)
2. [ПерсТ 23, вып. 21/22, с.5 \(2016\).](#)
3. C. Wu et al., *Materials and Design* **202**, 109537 (2021).
4. E. Lizundia et al., *Progr. Mat. Sci.* **112**, 100668 (2020).
5. R. Fujita et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **529**, 257 (2020).
6. Е.В. Гусарова, *Астраханские находки – С-Петербург*, 2009. с. 226

КОНФЕРЕНЦИИ



XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (VKS–XXII), 25-28 августа 2021 г., г. Екатеринбург, Россия

В связи с опасностью распространения коронавирусной инфекции, было принято решение о проведении конференции в гибридном формате. Если вы хотите выступить очно, мы будем рады вас видеть в Екатеринбурге. Если у вас нет такой возможности из-за по-прежнему сложной эпидемической обстановки, вы сможете выступить со своим докладом онлайн.

В рамках VKS-XXII будет проводиться школа молодых ученых “Актуальные проблемы физики сегнетоэлектриков”, а также круглый стол “История развития физики сегнетоэлектриков”, посвященный столетию сегнетоэлектричества. Язык конференции – русский.

Направления

1. Фазовые переходы и критические явления
2. Теоретические расчеты свойств сегнетоэлектриков
3. Структура и динамика кристаллической решетки
4. Физические свойства сегнетоэлектриков (монокристаллы, керамика, композиты, жидкие кристаллы, новые материалы)
5. Релаксорные сегнетоэлектрики
6. Мультиферроики
7. Доменная структура и процессы переключения
8. Сегнетоэлектрические пленки, сверхрешетки и наноструктуры. Размерные эффекты в сегнетоэлектриках
9. Спектроскопические исследования сегнетоэлектриков
10. Практическое применение сегнетоэлектриков и родственных материалов

Контрольные даты

1 апреля 2021 – начало онлайн регистрации

15 мая 2021 – последний день регистрации и поступления тезисов докладов

1 июня 2021 – подтверждение принятия доклада

Сайт конференции:

<https://nanocenter.urfu.ru/ru/vks22>

E-mail: vks22@labfer.ru

тел./факс: (343) 389 95 68

ПерсТ, 2021, том 28, выпуск 5/6

Международная конференция “Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах”, IX Международный семинар молодых ученых “Магнитные фазовые переходы” 12-17 сентября 2021 г., г. Махачкала, Республика Дагестан, Россия



Тематика конференции и семинара:

1. Общие вопросы физики фазовых переходов и критических явлений;
2. Моделирование фазовых переходов и критических явлений;
3. Магнитные фазовые переходы;
4. Критические явления в жидкостях;
5. Топологические материалы, магнитотранспорт и спинтроника;
6. Материалы с памятью формы, магнитокалорические материалы, мультиферроики
7. Нелинейные явления и хаос в физических системах;

Важные даты

1-31 мая 2021 – прием докладов и регистрационных форм.

В программу конференции и семинара будут включены доклады, представляющие значительный научный и практический интерес и содержащие новые, ранее не опубликованные, результаты. Принятые доклады будут опубликованы в сборнике трудов конференции.

Оргкомитет: dagphys@mail.ru

Сайт конференции: <http://dagphys.ru/conference>

International Conference “Functional Materials” (ICFM-2021), October 3–7, 2021, Alushta, Crimea, Russia

Topics

- Fundamental Physics of Functional Materials
- Ferro and Antiferromagnetic Spintronics and Magnonics
- Plasmonics and Nanophotonics
- Ultrafast Magnetism
- Materials for Quantum Technologies
- Topological Materials
- Multiferroics and magnetoelectric materials
- Nanostructured materials and composites
- Materials for Medical Applications. Biosensors
- Green Materials and Technologies for Sustainable Developments

Important Dates

- Registration deadline: **May 31, 2021**
- Abstract submission: **June 15, 2021**
- Author Notification **July 30**

Details about pre-registration and abstract submission see in Conference web-site:

<https://icfm-2021.ru>

**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