

Перст

Информационный бюллетень
перспективные технологии
наноструктуры сверхпроводники фуллерены

Том 30, выпуск 5

май 2023 г.



Perovskite, CaTiO₃/<https://ru.pinterest.com/pin/437764026264454833/>

Черноголовка

Том 30, выпуск 5

май 2023 г.

В этом выпуске:

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Ученые превратили одноклеточные водоросли в наноструктурные перовскиты

Перовскитами называют множество материалов со структурой, аналогичной структуре минерала перовскита CaTiO_3^* . Область применения перовскитных материалов, обладающих интересными электрическими, оптическими и другими свойствами, постоянно расширяется. Гибридные метиламиновые свинцово-галогенидные перовскиты MAPbX_3 (где $\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_2$ а $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) считаются перспективными для фотовольтаики, особенно для целей солнечной энергетики. На их свойства, в том числе, фотолюминесцентные, сильно влияют размеры, форма, пространственная структура. Используя метод химического осаждения паров и другие химические методы, исследователи предприняли множество попыток создания наноморфологий, обеспечивающих наилучшие оптические свойства. Однако широко применяемый контролируемый “bottom up” процесс приводит к росту кубоидов, отражая природную кубическую кристаллическую структуру перовскита. Получить микро- и наноматериалы другой формы, например, сферические, чрезвычайно сложно. Интересно, что живые организмы сумели создать минералы единой кристаллической природы, но имеющие разнообразные, порой причудливые наноархитектурные формы, совсем не такие как у минералов неорганического происхождения. Самые распространенные биоминералы кальцит и арагонит имеют одинаковый химический состав CaCO_3 , но разные кристаллические структуры. Они входят в состав раковин, экзоскелетов кораллов, эндоскелетов, оболочек одноклеточных водорослей. *Lionella granifera* – представитель таких водорослей. Её сферическая оболочка из кальцита (“панцирь”) диаметром ~ 10-15 мкм и толщиной ~ 2 мкм пронизана 200 нм пораами (рис. 1).

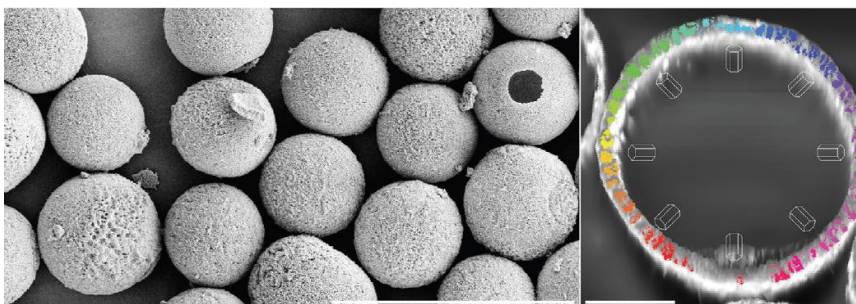


Рис. 1. Пористые кальцитовые оболочки *L. Granifera* (шкала 50 мкм). Справа – изображение, полученное методом дифракции обратно-рассеянных электронов, показывающее ориентацию кристаллографических доменов (шкала – 5 мкм).

И далее ...

4 Термическая устойчивость графина

5 Идеальные биоизостеры бензола

ФОТОНИКА

6 Топологический эффект Фарадея: магнитооптический эффект для орбитального момента света

СНОВА К ОСНОВАМ

7 Пузырьки в шампанском и поверхностное натяжение

Оболочка имеет уникальную структуру. Поры разделяют её на кристаллографические домены, в которых ось *c* кальцита направлена радиально от центра наружу.

Учёные из Германии и Нидерландов придумали, как превратить стенки одноклеточных водорослей *L. Granifera* в наноструктурные свинцово-галогенидные перовскиты [1]. С помощью термообработки из оболочки удалили всю органику. Затем было необходимо провести полный ионный обмен, как катионов, так и анионов. На первом этапе в растворе перхлората свинца(II) $Pb(ClO_4)_2$ с добавлением NaOH заменили ионы Ca^{2+} ионами Pb^{2+} и получили два промежуточных продукта – церуссит $PbCO_3$ (при 10 об.% NaOH) и гидроцеруссит $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ (при 60 об.% NaOH).

На SEM изображениях видно, что после первого этапа замещения катионов получили наноструктуры с разной морфологией – столбчатые зерна церуссита (рис. 2 А,В,С), и пластинчатые зерна гидроцеруссита (рис. 2 D,Е,F).

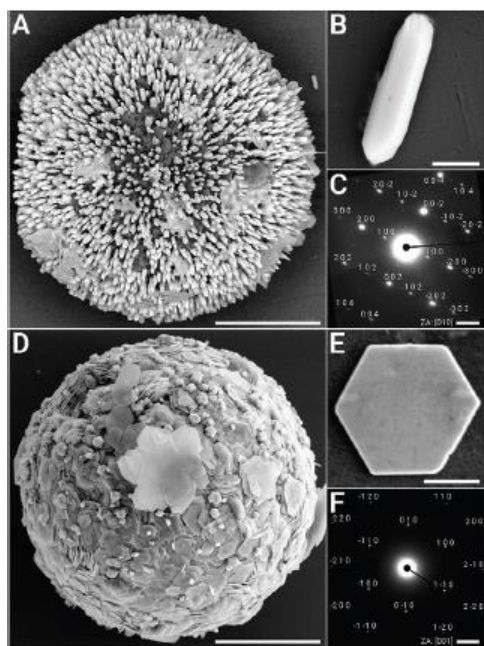


Рис. 2. Первый этап превращения – образование карбонатов свинца (А,Д). Сферу церуссита покрывают столбики с орторомбической кристаллической структурой (В,С). Сферу гидроцеруссита покрывают пластинки с гексагональной кристаллической структурой (Е,F). Шкала (А) 5 мкм, (В) 500 нм, (С) 2 нм^{-1} , (D) 5 мкм, (Е) 1 мкм, (F) 2 нм^{-1} .

На втором этапе провели замещение анионов церуссита и гидроцеруссита в избытке газообразного галогенида метиламина MAX (где $X = Cl, Br, I$) при 120°C и 70 мбар. Нанострук-

тура столбиков сохранилась, а пластинки объединились, сформировав общую сферическую поверхность (рис. 3 А,В).

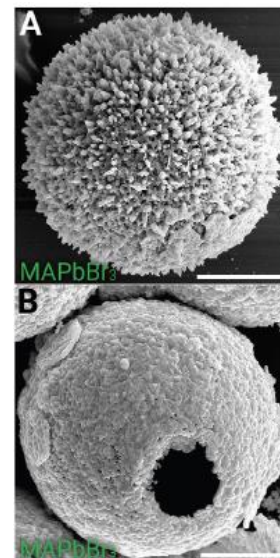
Рис. 3. Второй этап превращения – образование метиламиновых свинцово-галогенидных перовскитов (на примере $MAPbBr_3$). Морфология церуссита сохранилась (А). Пластинки объединились в общую поверхность (В).

Шкала (А,В) - 5 мкм.

Авторы [1] успешно синтезировали три типа свинцово-галогенидных перовскитов $MAPbX_3$ (где $MA=CH_3NH_3^+$ а $X=Cl^-, Br^-, I^-$). Все преобразования подтверждены данными рамановской спектроскопии. Как видно на рис. 4 А,В, полученные на основе полупрозрачных кальцитовых стенок *L. Granifera* полупроводниковые перовскиты приобрели окраску.

Исследователи изучили оптические и фотоэлектронные свойства новых перовскитных материалов. Изображения, полученные с помощью лазерного конфокального флуоресцентного микроскопа (рис. 4С,Д,Е), и соответствующие эмиссионные спектры (рис. 4F) показали, что эти свойства можно “настраивать”, варьируя галогены (Cl^-, Br^-, I^-), тем самым изменяя ширину запрещенной зоны. Различия в кинетике затухания и временах жизни фотофлуоресценции для микросфер, покрытых наностолбиками и нанопластинками, подтвердили влияние микро/наноструктуры.

Недавно в ПерсТе было рассказано о высокочувствительном пьезорезистивном графеновом гидрогеле, созданном на основе пищевых водорослей [2]. Теперь мы видим еще один пример того, как природа помогает вдумчивым исследователям. Одноклеточные водоросли *L. granifera* авторы [1] преобразовали в наноструктурные перовскиты. Разработанный подход может быть использован для массового производства перовскитных наноматериалов самых разнообразных морфологий на основе кальцитовых оболочек одноклеточных водорослей.



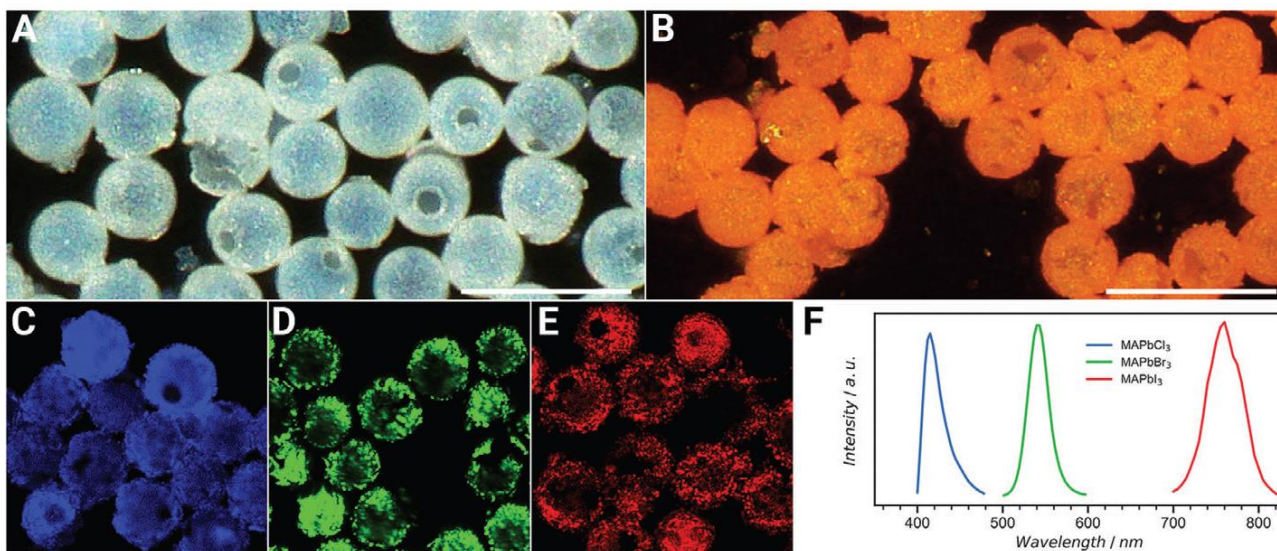


Рис. 4. Оптические изображения оболочек *L. Granifera* (A) и перовскита MAPbBr_3 (B). Изображения, полученные с помощью конфокальной флуоресцентной микроскопии для MAPbCl_3 (C) MAPbBr_3 (D) и MAPbI_3 (E), и соответствующие эмиссионные спектры (F).

*Минерал титанат кальция (CaTiO_3) обнаружили в Уральских горах в 1839г. Он был назван перовскитом в честь Л.А. Перовского (1792-1856), русского государственного деятеля (графа, министра, генерала от инфантерии), страстно увлеченного минералогией.

О. Алексеева

1. *L.Kuhrts et al., Adv. Sci.***10**, 2300355 (2023).
2. *ПерсТ* **30**, вып. 4, с.1 (2023).

Термическая устойчивость графина

Самым известным двумерным кристаллом, безусловно, является графен. Однако кроме него предсказаны (и в ряде случаев получены) и другие чисто углеродные графеноподобные наноструктуры. Например, квазидвумерный аллотроп углерода, состоящий из пяти-, шести- и семичленных углеродных колец, названный фаграфеном. Еще одним примером может служить графин (graphyne). На самом деле, это целое семейство наноматериалов, интересная особенность которых заключается в сосуществовании sp - и sp^2 -гибридизованных атомов углерода (см. рис.). В отличие от графена, такие системы могут обладать ненулевой запрещенной зоной, что существенно для приложений нанoeлектроники и стрейнтроники. Работа [1] посвящена как раз одному из представителей “графинового” ряда, а именно 6,6,12-графину (рис. 1г).

Прежде всего, помимо определения длин связей, валентных углов и энергий связи, авторам удалось продемонстрировать, что отдельные

молекулярные фрагменты 6,6,12-графина, называемые радианнуленами, как и сам кристалл обладают высокой термической устойчивостью, сравнимой с графеном и графаном. В результате серии длительных молекулярно-динамических расчетов вплоть до десятков фемтосекунд с использованием неортогональной модели сильной связи (NTVM) им удалось получить энергию активации и частотный фактор 6,6,12-графина в формуле Аррениуса для времени жизни. Зная эти величины, легко оценить, сколько сможет “прожить” выбранный материал при той или иной температуре. Оказалось, что 6,6,12-графин даже при 800 К способен просуществовать около минуты, а при комнатной температуре в 300 К его время жизни уже становится макроскопическим, можно сказать, “бесконечно” большим. Таким образом, высокая термическая устойчивость двумерного кристалла 6,6,12-графина раскрывает потенциал его использования в различных технических приложениях, в том числе вместо графена, без использования экстремальных температурных режимов и хладагентов, например, жидкого гелия или азота. Кроме того, авторы с помощью теории функционала плотности на уровне теории LDA/PW в программе Quantum Espresso предсказали ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния света, характерные для 6,6,12-графина. Знание характеристических рамановских и ИК-пиков позволит точно идентифицировать кристаллы 6,6,12-графина в случае успешного синтеза и распознать их в эксперименте среди других двумерных аллотропов углерода.

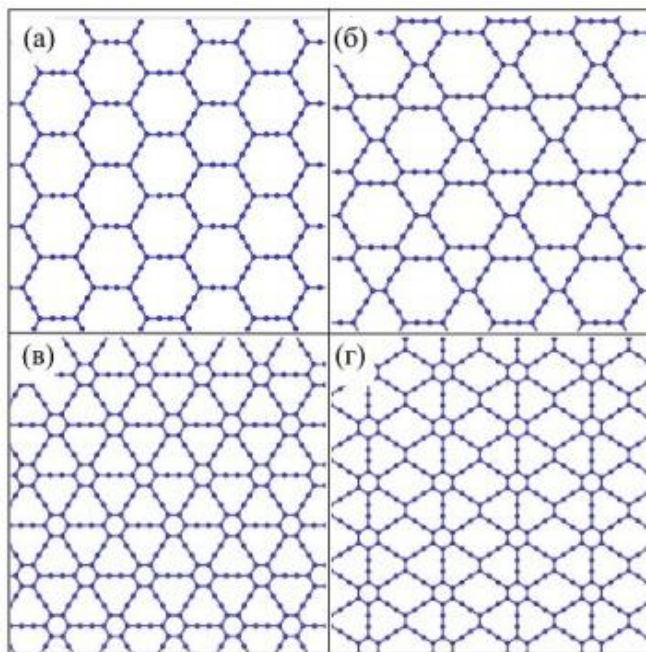


Рис. 1. Атомная структура различных графинов: α-графин (а), β-графин (б), γ-графин (в) и 6,6,12-графин (г)

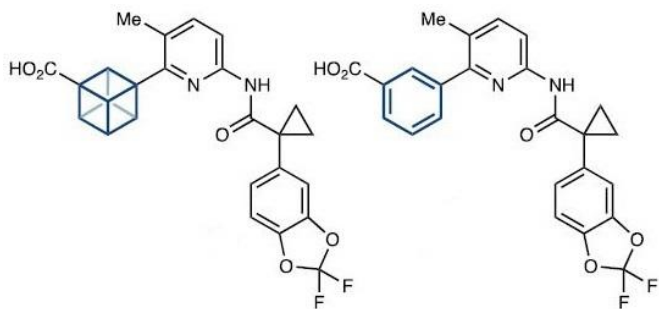
М. Маслов

1. E.S Dolina et al., Materials 16, 1964 (2023).

Идеальные биоизостеры бензола

В медицинской химии под биоизостерами понимают вещества, получаемые путем замены одной группы атомов на другую, но сохраняющие при этом биологическую активность исходного соединения. Биоизостерическое замещение часто используется для усиления фармакологической активности, повышения селективности к определенному типу рецепторов или уменьшения побочных эффектов. Известно, что молекула углеводородного кубана представляет собой куб и содержит восемь атомов углерода, по одному в каждом углу. При этом атомы углерода связаны с атомами водорода. Напряженный кубический жесткий каркас достаточно прочен, настолько, что способен обеспечить высокую метаболическую стабильность углерод-водородным связям. Хотя молекулы бензола и кубана совершенно не похожи друг на друга, тем не менее, они обладают близкими эффективными размерами, а функциональные группы замещения, закрепившись на углеродном остове, ориентируются в пространстве подобным образом. Это означает, что замена бензольного кольца на кубан в молекуле лекарства иногда способна существенно улучшить фармакокинетические характеристики последнего. Однако два обстоятельства до сих пор препятствовали использо-

ванию кубанов в качестве биоизостеров бензола в медицинской химии. Дело в том, что их также трудно химически модифицировать, как и получить. Так, коммерчески доступный сейчас функционализированный кубан, известный как 1,4-кубан, имитирующий паразамещенное бензольное кольцо, несет две сложноэфирные группы на противоположных углах и синтезируется в восемь стадий. Однако требуются дополнительные восемь шагов, чтобы создать 1,3-замещенные кубаны, которые имеют две группы уже на одной грани куба, или 1,2-замещенные кубаны с двумя группами на одном ребре. Такие системы по сути являются аналогами мета- и ортозамещенных бензолов, соответственно. Между тем, реакции кросс-сочетания, которые часто применяются для модификации органических молекул, обычно используют никелевые или палладиевые катализаторы, легко разрушающие кубановый каркас. В работе [1] авторы постарались разрешить описанные выше трудности. Они предложили управляемую светом реакцию для получения циклобутана, который затем, реагируя с хиноном, образует 1,3-замещенный кубан. Другая описанная исследователями последовательность реакций позволяет превратить коммерчески доступный 1,4-замещенный кубан в 1,2-замещенный кубан. При этом оба маршрута синтеза состоят всего лишь из четырех шагов с выходом 1,2- и 1,3-замещенных кубанов в 21 и 35%, соответственно. Кроме того, исследователи установили, что использование медного катализатора позволяет заменить одну из сложноэфирных групп широким набором других заместителей, включая гетероциклы азота, алкильные или арильные группы и трифторметан, не нарушая при этом структуру кубана. Для демонстрации эффективности новых “экспресс-методик” синтеза авторы получили кубановый аналог бензолсодержащего препарата лумакафтора. Это комбинированное лекарственное средство, которое используется для лечения наследственного моногенного заболевания муковисцидоз. Синтезированный кубан-лумакафтор (см. рис.) сохранил высокую биологическую активность, присущую своему предшественнику, обладая при этом улучшенной метаболической стабильностью и растворимостью по сравнению с исходным препаратом, что положительно влияет на всасывание лекарства в организме.



Структурные формулы куба-лумакафтора (слева) и его бензолсодержащего аналога лумакафтора (справа)

По мнению авторов, предложенные ими методы позволят облегчить доступ к широкому спектру кубановых систем для медицинской химии, что поможет тонкой настройке лекарственных свойств активных веществ под конкретные фармацевтические задачи.

М. Маслов

I. M.P. Wiesenfeldt et al., Nature (2023)

<https://doi.org/10.1038/s41586-023-06021-8>

ФОТОНИКА

Топологический эффект Фарадея: магнитооптический эффект для орбитального момента света

Эффект Фарадея – вращение плоскости поляризации света в магнитной среде – феноменологически объясняют различным показателем преломления для лево- и правополяризованных фотонов, иначе говоря, для фотонов со спиновыми состояниями ± 1 . Однако наряду с собственным (спиновым) моментом импульса световые пучки могут обладать также орбитальным моментом: такие пучки называют вихревыми, а волновой фронт у них представляет собой геликоид (рис. 1а).

Ученые из Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, МГУ им. М.В. Ломоносова и Российского квантового центра впервые экспериментально и теоретически показали, что возможен магнитооптический эффект Фарадея и для орбитального момента света [1].

Поскольку орбитальный момент напрямую выражается как топологический заряд оптического вихря, умноженный на постоянную \hbar , то данный вид магнитооптического эффекта назван авторами [1] топологическим эффектом Фарадея. Феноменологически данная разновидность эффекта Фарадея проявляется также как, и обычный эффект – в виде вращения плоскости поляризации светового излучения,

только он значительно меньше по величине: десятые доли процента от обычного фарадеевского вращения. Его можно зарегистрировать, измеряя угол поворота плоскости поляризации, проходя фотодетектором через перетяжку: если обычный эффект Фарадея принять за единицу, то наличие орбитального момента проявляется в уменьшении фарадеевского вращения на несколько тысячных (рис. 1б).

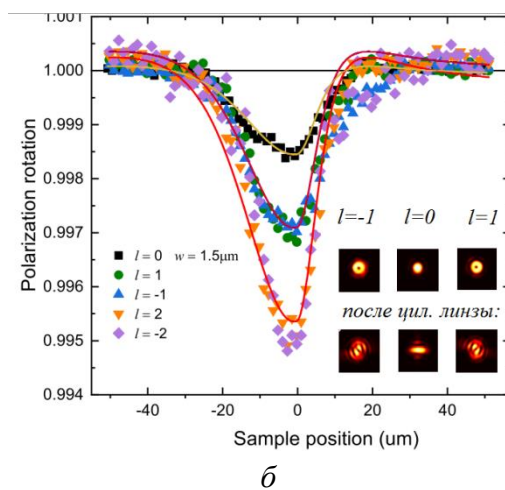
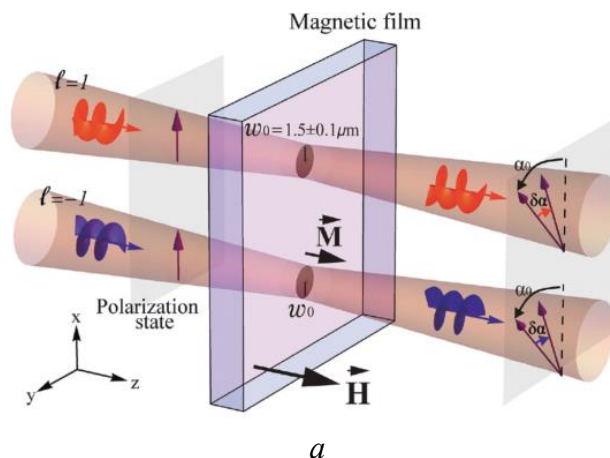


Рис. 1. Топологический эффект Фарадея: а – Вихревые оптические пучки с геликоидальными волновыми фронтами и топологическим зарядом ± 1 падают по нормали на магнитную пленку, помещенную во внешнее магнитное поле, меняющееся вдоль оси z . Топологический эффект Фарадея $\delta\alpha$ противоположен по знаку обычному вращению α_0 . Символом w_0 обозначена перетяжка пучка. б – Угол фарадеевского вращения в зависимости от положения центра пленки по отношению к перетяжке пучка при различных величинах топологического заряда $l = \pm 2$ (оранжевая кривая), $l = \pm 1$ (темно-красная кривая), $l = 0$ – желтая кривая (на фоне черных экспериментальных точек). Размер перетяжки – 1,5 мкм, толщина пленки феррита-граната 2 мкм. На вставках: распределения интенсивности в перетяжке до (верхний ряд) и после (нижний ряд) прохождения через цилиндрическую линзу [1].

При этом, чем больше модуль топологического заряда, тем глубже минимум (от знака топологического заряда эффект не зависит). Распределение интенсивности в плоскости перпендикулярной оптической оси также не дает информации о знаке топологического заряда: состояния с ± 1 представляются в форме одинаково выглядящих колечек (вставки на рис. 1б, верхний ряд). Однако если внести астигматизм, пропустив излучение через цилиндрическую линзу, то состояния с противоположным орбитальным моментом представляются в виде распределений интенсивности, зеркально симметричных по отношению друг к другу (вставки на рис. 1б, нижний ряд).

Теоретический анализ, проведенный в [1] показывает, что физическим механизмом топологического эффекта Фарадея является оптическое спин-орбитальное взаимодействие – оно проявляется для ограниченных в поперечном сечении пучков распространяющихся в оптически неоднородных или, как в данной задаче, гиротропных средах (см. рис. 1б: даже при $l=0$ распределение интенсивности существенно отличается от такового в плоской волне). Это означает, что оптическое спин-орбитальное взаимодействие физики могли бы открыть еще до того, как с помощью жидкокристаллических пространственных модуляторов научились получать вихревые оптические пучки, но, конечно, для вихревых пучков (с l отличным от нуля) оптическое спин-орбитальное взаимодействие выражено значительно сильнее.

Новый эффект может оказаться полезным для исследования магнитных топологических дефектов и спиновых возбуждений. Также можно предполагать наличие обратного топологического эффекта Фарадея – воздействия орбитального момента светового пучка на магнитное состояние вещества.

А. Пятаков

1. M.A.Yavorsky et al., *Phys. Rev. Lett.* **130**, 166901 (2023).

СНОВА К ОСНОВАМ

Пузырьки в шампанском и поверхностное натяжение

Приближающееся лето – прекрасная пора для экспериментов с газированными напитками. Известно, что пузырьки в бокале шампанского или лимонада – совсем непростой объект, на их образование и поведение влияет множество факторов. Исследования в этой области интересны общественности и публикуются в престижных научных журналах.

Статья группы ученых из Univ. de Toulouse (Франция) и Brown Univ. (США) [1], посвящена изучению коллективного поведения пузырьков в шампанском и других жидкостях, содержащих растворенные газы. Почему пузырьки в шампанском часто поднимаются цепочками, а в лимонадах, как правило, такого не происходит? Для того чтобы понять, какие факторы влияют на образование и поведение пузырьков, исследователи сравнили разные жидкости (газированная вода, пиво, игристое вино, шампанское) по многим критериям подобия, известным в гидродинамике.

Основными критериями, влияющими на эффект образования стабильных цепочек, оказались число Бонда Bo и число Ленгмюра La , а также параметр жесткости пузырька Λ . Число Бонда – критерий подобия в гидродинамике, определяющий соотношение между внешними силами и силами поверхностного натяжения. Число Ленгмюра характеризует адсорбцию газа на поверхности. Параметр жесткости Λ характеризует деформационные свойства поверхности пузырька.

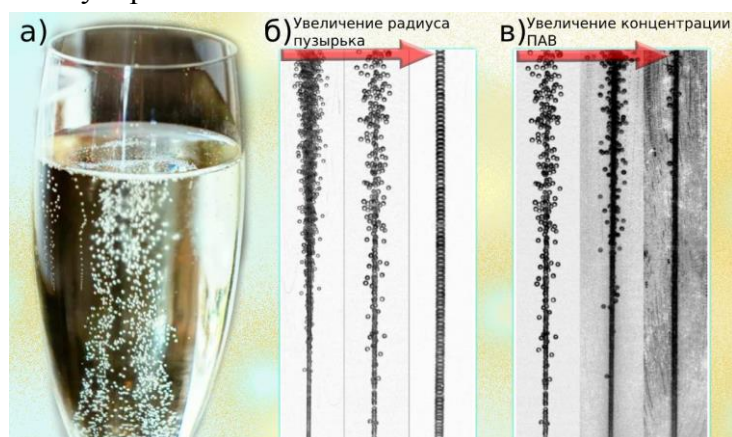


Рис. 1. а – Фото цепочек пузырьков в бокале с шампанским (из интернета) (данное явление виноделы называют “перляж”; б–,в– экспериментальные результаты из статьи [1]: влияние радиуса пузырька и концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ) на эффект образования цепочек

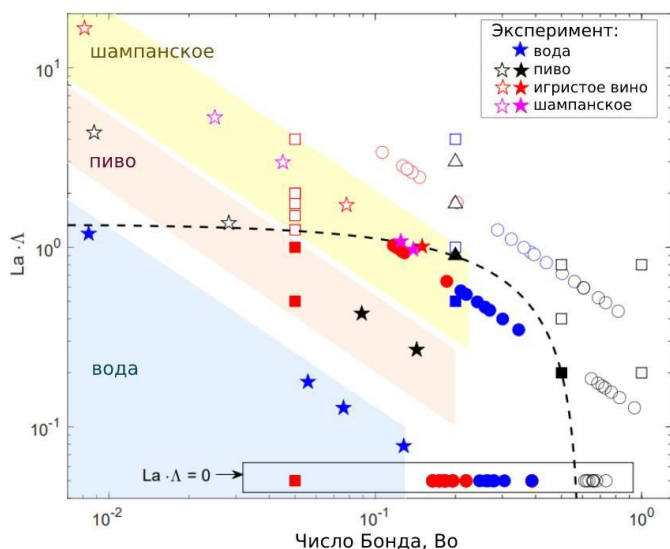


Рис. 2. Диаграмма стабильности цепочек пузырьков. Штриховой линией показан переход от нестабильных к стабильным цепочкам: выше линии пузырьки формируют стабильные цепочки, ниже – нет. Закрашенные области соответствуют возможным значениям параметров жидкостей. Звездочками показаны результаты экспериментов, проведенных с реальными напитками, кружочками – с водными растворами глицерина с добавлением ПАВ. Квадраты и треугольники – результаты численного моделирования. Пустые символы соответствуют стабильным цепочкам пузырьков, заполненные – нестабильным.

Авторы провели серию экспериментов с различными жидкостями, внутрь которых через трубку инжескировались пузырьки газа различных размеров, также варьировали плотность потока пузырьков. Оказалось, что на образование цепочек более всего влияет радиус пузырьков и коэффициент поверхностного натяжения. На рис. 1б показаны экспериментальные результаты при варьировании радиуса пузырька, на рис. 1в – при варьировании концентрации поверхностно-активного вещества.

Механизм упорядочения пузырьков был детально исследован с помощью численного моделирования. При всплытии пузырька образу-

ется завихренность, которая воздействует на пузырьки, летящие следом, и выталкивает их из области – следа первого пузырька. Но завихренность может и наоборот, втягивать следующий пузырёк в эту область, если соответствующая подъемная сила поменяет знак, а это происходит при деформации пузырька за счет поверхностно-активных веществ. Авторы теоретически рассчитали критическое значение завихренности, при которой цепочки пузырьков становятся стабильными. На следующей диаграмме (рис. 2) авторы [1] собрали результаты экспериментов и теоретических расчётов.

Результаты этих экспериментов и численного моделирования могут быть полезны не только изготовителям прохладительных напитков. Например, по предложению авторов, это может стать визуальным экспресс-тестом наличия ПАВ в растворе. Возможно, этими исследованиями захотят воспользоваться кинематографисты, чтобы ответить на вопрос, сколько шампуня надо налить в лимонад, чтобы получить красивое шампанское для съёмок.

Кстати, влияние поверхностного натяжения можно наблюдать на опыте и в домашних условиях, вовсе не обязательно для этого покупать шампанское. Возьмите два бокала воды, в один бокал добавьте немного жидкости для мытья посуды (это ПАВ), медленно перемешайте, чтобы не образовывалась пена. Затем положите в бокалы по небольшому кусочку шипучей таблетки аспирина и наблюдайте за ее растворением. В чистой воде пузырьки будут идти сплошным потоком, а в воде с ПАВ будут разделяться на тонкие нити. Эффект, конечно, не столь красив, как в бокале качественного шампанского, тем не менее, хорошо виден.

З. Пятакова

1. O. Atasi et al., *Phys. Rev. Fluids* 8, 053601 (2023).

Информационный бюллетень ПерсТ
издается информационной группой ИФТТ РАН

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