

В этом выпуске:

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

### *Один грамм углеродных нанотрубок может очистить питьевую воду для 11 тысяч человек*

Без чистой питьевой воды невозможно существование человечества. Но даже в крупных городах, имеющих современные системы водоподготовки, желательно использовать бытовые фильтры для очистки воды. Что уж говорить о тех местах, где воду берут из озера или реки... Эффективными сорбентами ионов тяжелых металлов, ароматических органических молекул и др. загрязнителей являются углеродные наноматериалы – нанотрубки, оксид графена (см., например, Перст [1]). Однако они пока не подходят для использования в домашних условиях. Нужен сорбент, закрепленный на подложке (чтобы наночастицы не попадали в очищенную воду). Кроме того, важна возможность регенерации. Именно такой материал для очистки питьевой воды от тяжелых металлов недавно предложили исследователи из США и Великобритании [2]. Используя метод химического газофазного осаждения (CVD), они синтезировали многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT) на подложке из кварцевой ваты (рис. 1).

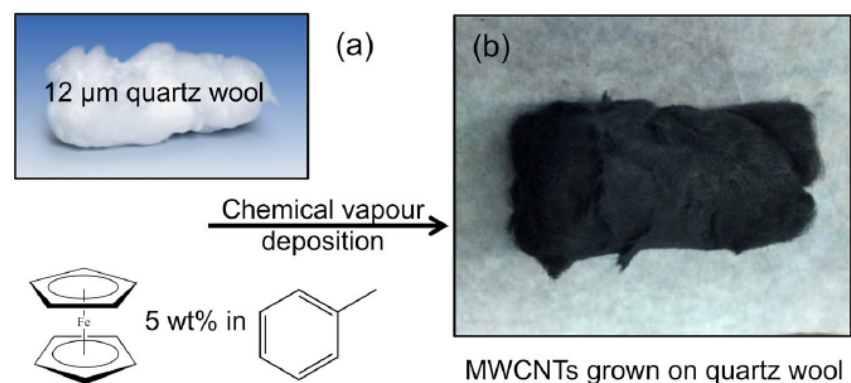


Рис. 1. Фотографии кварцевой ваты (а) и кварцевой ваты с нанотрубками (б). Показана также схема синтеза.

Почернение всей подложки говорит о равномерности роста нанотрубок. Исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), см. рис. 2, показали, что MWCNT длиной 100-250 мкм действительно равномерно растут на каждом кварцевом волокне (по обе стороны волокна видны “щёточки” нанотрубок). После очистки MWCNT авторы [2] провели эпокси́дирование в 3-хлорпербензойной кислоте и получили так называемый SENT (supported-epoxidized carbon nanotube) – сорбент из эпокси́дированных углеродных нанотрубок на подложке.

И далее ...

3 Электронные и оптические свойства металлофуллеренов C<sub>20</sub>

4 Азотный пояс фуллеренов

### МАГНИТЫ

5 Размагнитим по-быстрому, но момент импульса с собой не возьмем

### СПИНТРОНИКА

6 Точно в цель: реализация бинарных состояний с помощью скирмионов-мишеней

### КОНФЕРЕНЦИИ

8 XXIII Международная конференция “Новое в магнетизме и магнитных материалах” (НМММ- XXIII), 30 июня – 5 июля 2018 г., МИРЭА, г. Москва

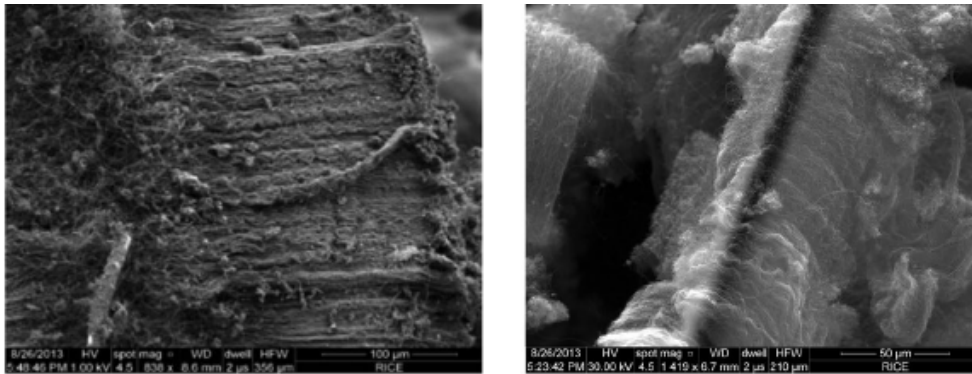


Рис. 2. SEM изображения нанотрубок на кварцевых волокнах: до (слева) и после (справа) эпоксицирования (шкала – 100 мкм (слева) и 50 мкм (справа)).

Концентрация металлов и эффективность адсорбции.

Соль изучаемого металла	Начальная концентрация, моль/л (ppm)	Эффективность адсорбции (%)	Концентрация насыщения, (мг/г SENT)
Ацетат кадмия (II)	$5.20 \cdot 10^{-2}$ (5855)	99.38	581
Хлорид кобальта (II)	$1.00 \cdot 10^{-3}$ (60)	99.72	41.1
Сульфат меди (II)	$1.57 \cdot 10^{-3}$ (100)	99.65	70.3
Хлорид ртути (II)	$1.00 \cdot 10^{-2}$ (2000)	99.61	199
Хлорид никеля (II)	$1.00 \cdot 10^{-2}$ (590)	99.70	463
Ацетат свинца (II)	$4.83 \cdot 10^{-4}$ (100)	99.97	69.8

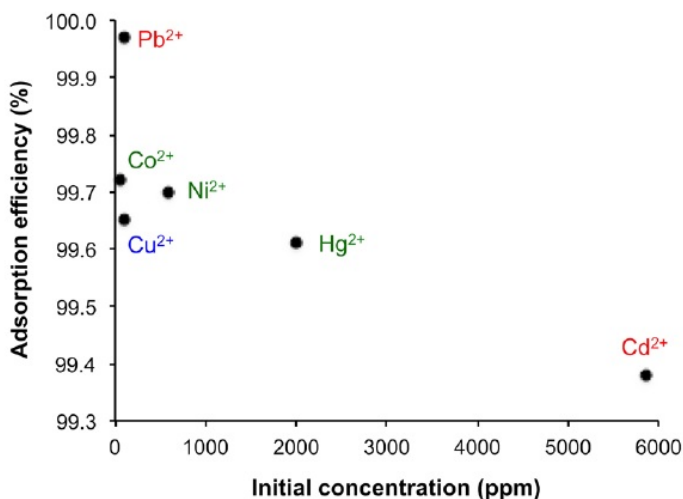


Рис. 3. Эффективность адсорбции ионов тяжелых металлов на сорбенте SENT (объем исходного раствора 50 мл, масса сорбента 0.5 г).

Далее исследователи изучили адсорбцию ионов тяжелых металлов ( $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ). Раствор соли каждого металла пропускали через сорбент SENT. Эффективность адсорбции оценивали по снижению начальной концентрации ионов металлов в исследуемом растворе. Полученные данные представлены на

рис. 3 и в таблице. Для контроля были проведены измерения с использованием эпоксицированных нанотрубок без подложки. Результаты оказались близкими. Таким образом, именно эпоксидные группы обеспечили функционализацию нанотрубок, необходимую для эффективной адсорбции.

Величины начальных концентраций (60-6000 ppm) были выбраны так, чтобы воспроизвести реальный уровень сильных загрязнений. Как видно, эффективность адсорбции во всех случаях выше 99.4%, а концентрация насыщения (предельная концентрация) по данным, приведенным в [2], для SENT существенно больше, чем для оксида графена или многостенных углеродных нанотрубок, обработанных кислотой. Фильтр большего (в 200 раз) размера может за 1 мин очистить 5 л воды от ионов свинца и сохраняет 99.9% эффективность при пропускании до 70 л через 100г сорбента.

По оценкам, сделанным в [2] для загрязненной ионами  $Cd^{2+}$  воды из скважины в Южной Африке, одного грамма нового сорбента достаточ-

но для очистки 83 000 л до уровня, допустимого по требованиям ВОЗ (напомним, что 1 г SENT способен адсорбировать 581 мг  $Cd^{2+}$ ). Указанного количества хватит на 11 тысяч человек (если считать расход воды 7.5 л в день).

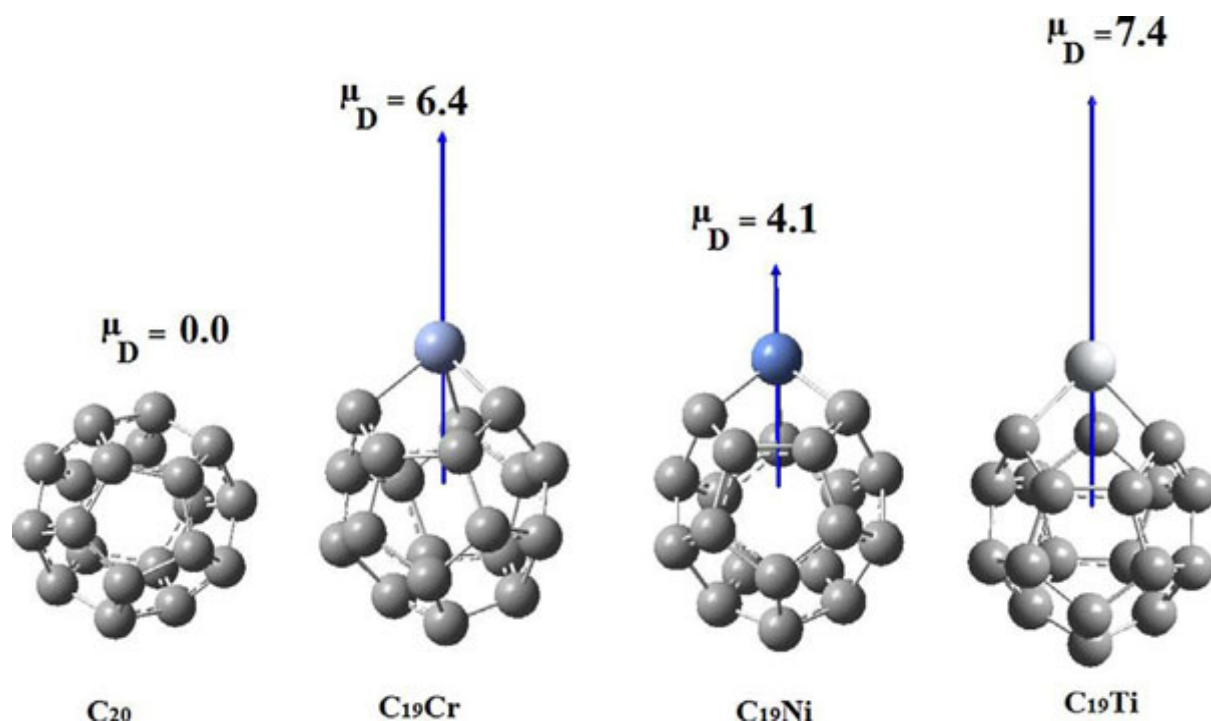
Как уже говорилось выше, очень важно найти простой способ регенерации сорбента – и не только для того, чтобы очищать большие объемы воды, но и для того, чтобы извлечь из сорбента тяжелые металлы и обеспечить их безопасную утилизацию, включая, возможно, повторное использование. Используя XPS, исследователи показали, что для удаления металлов достаточно промыть сорбент 50% раствором уксусной кислоты, вполне доступным продуктом. Если в каком-нибудь далеком уголке планеты не найдется уксусной кислоты, то, как отмечают авторы [2], в уксус всегда можно превратить алкоголь, а уж он-то есть везде. Эпоксидные группы при этом сохраняются, и сорбционная способность не меняется.

О. Алексеева

1. ПерсТ 24, вып. 7/8, с.1 (2017).
2. P.N.Alagappan et al., *Sci. Reports* 7, 6682 (2017).
3. G.Zhao et al., *Environ. Sci. Technol.* 45, 10454 (2012).

### Электронные и оптические свойства металлофуллеренов $C_{20}$

Работа [1] посвящена допированным фуллеренам  $C_{20}$ , где в роли допантов выступили атомы переходных металлов: хром, никель и титан (см. рис.). Авторы постарались детально проанализировать электронные и оптические свойства этих наноструктур с помощью компьютерного моделирования, основанного на теории функционала плотности. Вычисления они проводили в программном пакете Gaussian09 на уровне теории wB97XD/6-311G(d,p). В фокусе внимания авторов оказались такие характеристики металлофуллеренов, как эффективные заряды естественных связывающих орбиталей (NBO), дипольный момент, плотность электронных состояний, молекулярный электростатический потенциал, глобальный индекс электрофильности, первая гиперполяризуемость. Результаты, полученные авторами, достаточно любопытны. Прежде всего, допированные  $C_{20}$ , в отличие от незамещенного фуллерена, обладают дипольными моментами, величина которых возрастает в ряду  $C_{19}Ni < C_{19}Cr < C_{19}Ti$  (см. рис.).



Оптимизированные молекулярные структуры металлофуллеренов и их дипольные моменты

Согласно данным NBO анализа примесный атом перетягивает на себя положительный заряд, при этом большая часть отрицательного заряда удерживается атомами углерода, непо-

средственно связанными с переходным металлом. Если же посмотреть на размеры НОМО-ЛУМО щелей, то атом металла способен как увеличить, так и уменьшить щель изначально

незамещенного фуллерена. Так, примесные хром и титан щель уменьшают, а никель, напротив, увеличивает. Что касается электрофильности, то она при допировании уменьшается. Исследователи также отмечают, что первая гиперполяризуемость фуллерена при допировании заметно возрастает. Например, для  $C_{19}Ti$  она составляет  $2.5 \cdot 10^3$ , что на три порядка выше, чем у чистого  $C_{20}$ . В то же время она монотонно уменьшается с увеличением атомного номера элемента. По итогам проделанной работы авторы приходят к выводу, что допированные переходными металлами фуллерены являются прекрасными кандидатами для создания на их основе фотонных устройств. Возможно, этот прогноз когда-нибудь сбудется.

*М. Маслов*

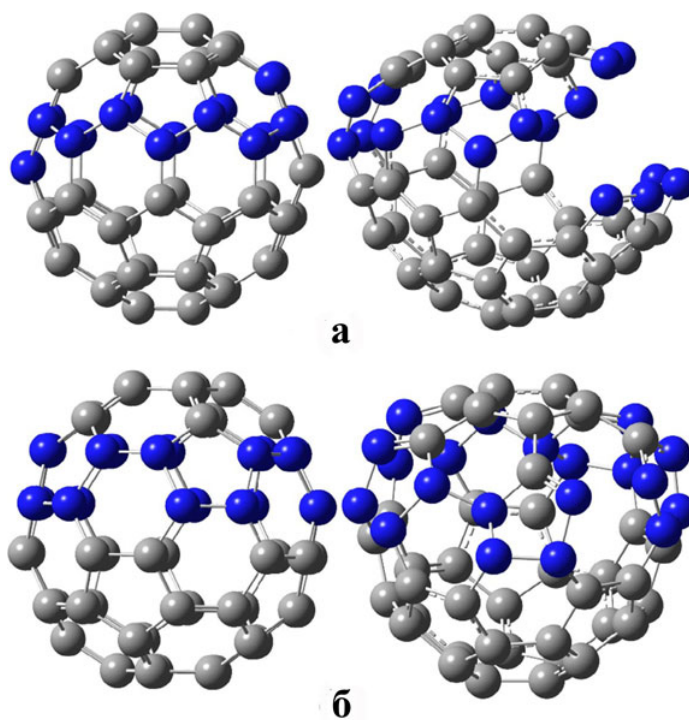
*I. A.S.Rad et al., Mater. Res. Bull. 97, 399 (2018).*

### **Азотный пояс фуллеренов**

Известно, что азотное допирование является довольно распространенным и эффективным механизмом влияния на физико-химические свойства углеродных наноструктур, в частности фуллеренов. Структуры с высоким содержанием допанта при этом представляют особый интерес. Так, авторы из Shiraz Univ. of Technology (Иран) [1] остановились на распространенных бакиболах  $C_{60}$ , в которых существенное количество атомов углерода замещено азотом, а именно на системах  $C_{42}N_{18}$  и  $C_{40}N_{20}$  (так называемые азафуллерены). В этих молекулах атомы азота первоначально встраиваются в фуллерен в виде замкнутой цепочки, как бы опоясывая углеродную клетку (см. рис.). Последующую оптимизацию и вычисление физико-химических характеристик авторы проводили сначала методом Хартри-Фока, а затем с помощью теории функционала плотности на уровне теории B3LYP/6-31G(d) в программе Gaussian09W. Авторы отмечают, что в процессе структурной релаксации присутствие азотных цепочек в углеродном каркасе заставляет фуллерен раскрываться (см. рис.), что избавляет углеродную клетку от избыточного напряжения.

Устойчивость получившихся соединений при этом оказывается достаточно высокой. Авторы получили и проанализировали целый букет геометрических, энергетических и электронных характеристик  $C_{42}N_{18}$  и  $C_{40}N_{20}$ , среди которых потенциал ионизации, сродство к электрону,

НОМО-LUMO щель, дипольный момент, электроотрицательность, поляризуемость, гиперполяризуемость и заряды NBO. На основании полученных данных они пришли к выводу о возможности эффективного применения азафуллеренов в приложениях оптики. Однако наиболее важным результатом авторы считают сам факт образования полости – свободного пространства внутри фуллерена, где с легкостью могут быть размещены атомы или молекулы гостя. При этом входное отверстие представлено двадцатичленным CN-кольцом, не содержащим никаких функциональных групп по краям, что, по мнению авторов, должно обеспечить беспрепятственное внедрение “гостей” в фуллереновую клетку. Таким образом азотные пояса способны вскрыть фуллерен в лучших традициях молекулярной хирургии, однако вопрос о его последующем закрытии и, соответственно, дальнейшем использовании авторы пока оставляют без ответа.



Первоначальные (слева) и оптимизированные на уровне теории B3LYP/6-31G(d) (справа) атомные структуры допированных азотом фуллеренов  $C_{42}N_{18}$  (а) и  $C_{40}N_{20}$  (б)

*М. Маслов*

*I. A.-R.Nekoei et al., Comput. Theor. Chem. 1121, 35 (2017).*

## МАГНИТЫ

### *Размагнитим по-быстрому, но момент импульса с собой не возьмем*

Энергосбережение и энергоэффективность записи и хранения информации сейчас, что называется, “в тренде”, поэтому исследователи выдвигают множество альтернативных вариантов ячеек памяти. В магнитных материалах традиционным способом записи является перемагничивание с помощью магнитного поля, но при увеличении скорости переключения возникают гигантские потери. Был придуман иной способ – перемагничивание с помощью сверхкоротких лазерных импульсов, подробнее об этом можно узнать в обзоре [1]. Современные лазеры способны генерировать мощные импульсы света длительностью менее 100 фс, но время отклика среды на такое воздействие может значительно различаться, и механизмы воздействия излучения на магнитную подсистему еще мало исследованы. Ведутся поиски материалов и систем, в которых магнитный отклик будет максимально быстрым.

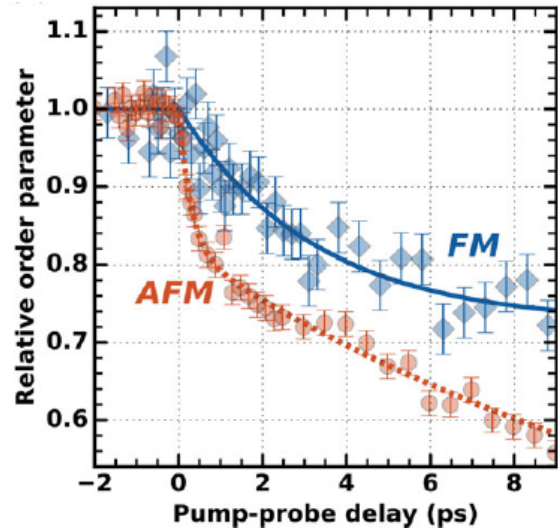
Биты современных устройств памяти – это в основном домены с ферромагнитным упорядочением. Перемагничивание такого бита требует поворота сразу множества магнитных моментов и передачи момента импульса кристаллической решетке, что увеличивает длительность процесса. В силу закона сохранения момента импульса, можно предположить, что гораздо легче разупорядочить антиферромагнитное состояние, в котором суммарный момент импульса близок к нулю. Но, как правило, материал является или ферромагнитным, или антиферромагнитным, а проводить сравнение разных материалов некорректно, поэтому прямых экспериментов по сравнению динамики до настоящего времени проведено не было.

Команда исследователей из нескольких германских исследовательских институтов (Берлина, Потсдама, Кёльна и Майнца) подобрала для демонстрации сравнительной динамики перемагничивания подходящий материал – металлический диспрозий, который при разных температурах может иметь как ферромагнитное, так и антиферромагнитное упорядочение [2].

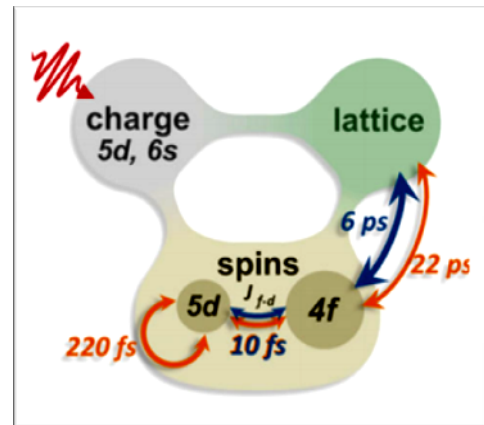
Образец представлял собой многослойную структуру, выращенную на сапфировой подложке методом молекулярно-лучевой эпитаксии, главной компонентой которой является пленка диспрозия толщиной 120 нм. Ферро-

*ПерсТ, 2017, том 24, выпуск 21/22*

магнитное упорядочение в диспрозии исследовали по изменению поляризации и эллиптичности рентгеновских лучей за счет магнитного кругового дихроизма. Наличие антиферромагнитного упорядочения определяли по дифракции рентгеновских лучей. Измерения динамики размагничивания проводили методом накачки-зондирования (pump probe) с временным разрешением 120 фс.



а



б

Рис. 1. а - Результаты исследования динамики параметра порядка (синяя кривая для ферромагнетика и красная – для антиферромагнетика); б - возможные каналы передачи энергии и характерные времена в зарядовой (charge), спиновой (spin) и решеточной (lattice) подсистемах (синими стрелками показаны каналы для ферромагнитного состояния, оранжевыми – для антиферромагнитного).

На рис. 1а видно, что процессы размагничивания для антиферромагнетика идут значительно быстрее, чем для ферромагнетика (характерные времена, соответственно, 220 фс и 6 пс). Для понимания механизма этих процессов необходимо рассмотреть каналы передачи энергии между электронными

подсистемами, и авторы привели соответствующую диаграмму (рис. 1б). Передача энергии между спиновой и решеточной подсистемами характеризуется временами 6 пс для ферромагнитного состояния и 22 пс для антиферромагнитного. Быстрое же размагничивание не задействует решеточную подсистему и соответствует изменению конфигурации магнитных моментов внутри спиновой подсистемы с характерным временем 220 фс. При таком изменении происходит уменьшение величины магнитного момента атомов, но поскольку в антиферромагнетике магнитные моменты соседних атомов компенсируют друг друга, то суммарный момент остается неизменным и нет необходимости в передаче магнитного момента кристаллической решетке.

Что интересно, похожий эффект не был обнаружен в тербиевом образце, несмотря на схожесть элементов Dy и Tb [3]. Авторы [2] объясняют это разницей в толщине образцов – толщина пленки тербия составляла всего 10 нм (в отличие от 120-нанометрового диспрозия в [2]), а перенос спина сильно зависит от толщины.

Хотя данные исследования очень обнадеживающие, важным фактором, ограничивающим их быстрое внедрение в практику, являются низкие температуры – максимальная температура, при которой существует ферромагнитное упорядочение, составляет 85 К, антиферромагнитное – 178 К. Но конечно, для исследователей такие температуры не являются препятствием для выяснения механизмов быстрого перемагничивания.

З. Пятакова

1. А.М.Калашникова и др., УФН **185**, 1064 (2015).
2. N.Thielemann-Kühn et al., Phys. Rev. Lett. **119**, 197202 (2017).
3. M.Wietstruk et al., Phys. Rev. Lett. **106**, 127401 (2011).

## СПИНТРОНИКА

### Точно в цель: реализация бинарных состояний с помощью скирмионов-мишеней

Магнитные скирмионы – локализованные спиновые структуры, представляющие собой магнитные вихри специального вида, в центре которых намагниченность образует угол  $180^\circ$  с направлением намагниченности на периферии (рис.1, средняя строчка). В силу своей топологии скирмионы защищены от случайных воздействий, а практически отсутствующие поля рассеяния от них позволяют минимизировать взаимное влияние соседних скирмионов друг на друга. Эти два достоинства выгодно отличают скирмионы от традиционно используемых в устройствах компьютерной памяти магнитных доменов, что дает основания рассматривать скирмионы как элементы магнитной памяти будущего.

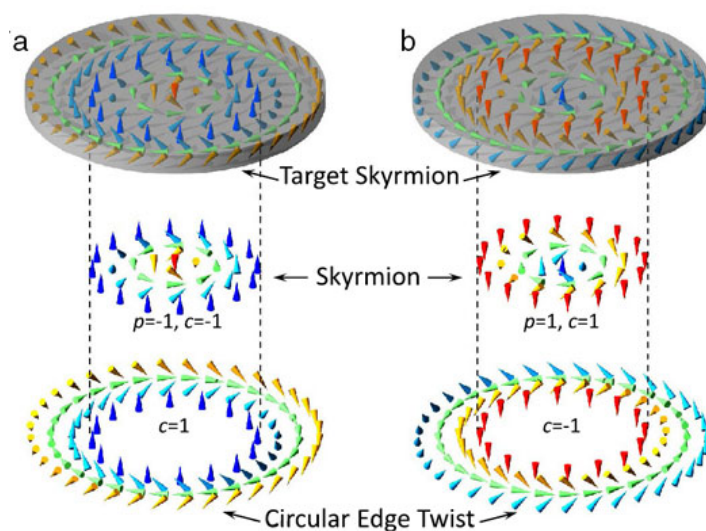


Рис. 1. Скирмионы-мишени, состоящие из центрального скирмиона и вихревого кольца [1]: а и б соответствуют двум основным состояниям, различающимся знаком полярности вихря ( $p$ ) и его циркуляцией ( $c$ ). Полярность и циркуляция меняют знак одновременно, так как направление вращения намагниченности от центра к краю скирмиона, определяемое взаимодействием Дзялошинского-Мории, должно быть одинаково для случаев а) и б). В отсутствие внешних полей энергии двух конфигураций одинаковы. Диаметр структур  $\sim 150$  нм, толщина – 90 нм.

Однако, как правило, скирмионы возникают во внешнем магнитном поле и их конфигурация (направление намагниченности в центре вихря и направление вращения спинов) жестко задана, что не позволяет создавать бинарные состояния, соответствующими логическим единице и нулю. Международной команде исследователей

Перст, 2017, том 24, выпуск 21/22

дователей из Китая, Германии и США удалось создать особый тип скирмионов, так называемые *скирмионы-мишени* [1], которые могут переключаться между двумя логическими состояниями (рис.1).

Скирмион-мишень (target skyrmion) состоит из обычного скирмиона в центре и окружающего его кольца с геликоидальной структурой. Направление вращения намагниченности при переходе от центра к периферии одинаково для кольца и внутреннего скирмиона, так что полный угол составляет  $360^\circ$  (рис. 1). Благодаря своей концентрической кольцевой структуре такая конфигурация и получила название “мишени”.

Если для стабильного состояния обычного скирмиона требуется внешнее магнитное поле, то скирмион-мишень устойчив и в отсутствие полей: внешнее кольцо мишени само создает необходимое поле для стабилизации внутреннего скирмиона. Непосредственным следствием этого факта является то, что основное состояние скирмиона-мишени двукратно вырождено (рис. 1): в отсутствие внешних магнитных полей одинаковой энергией обладают два состояния с противоположными направлением намагниченности в центре вихря (“полярностью”). Таким образом, скирмион-мишень может служить прообразом бита информации с двумя логическими состояниями.

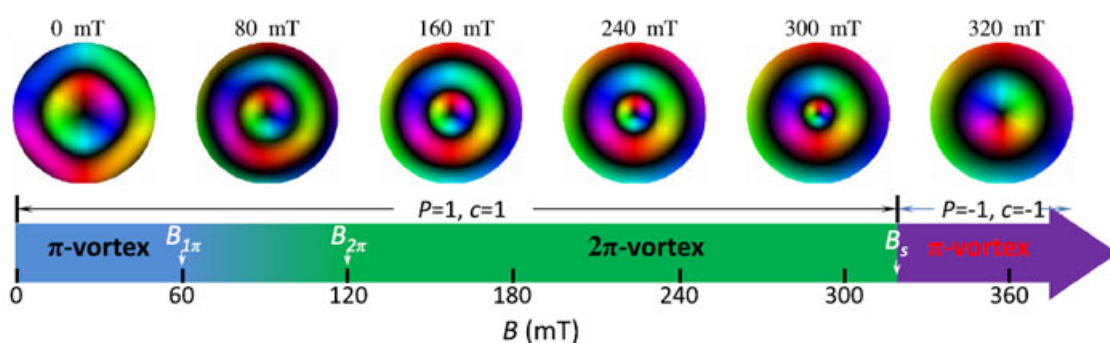


Рис. 2. Рассчитанный с помощью численного моделирования процесс перемагничивания скирмиона-мишени [1]: на периферии появляется еще одно кольцо, которое, расширяясь, приводит к исчезновению первоначального центрального скирмиона и образованию нового скирмиона из среднего кольца. Цветом задается направление намагниченности в плоскости образца: от красного к пурпурному направление меняется на  $360^\circ$

Но этого еще недостаточно, нужно уметь переключать элемент из одного состояния в другое. Здесь оказывается полезным то обстоятельство, что во внешнем магнитном поле состояния с противоположной полярностью перестают быть одинаковыми по энергии: та конфигурация, для которой направление намагниченности в центре вихря противоположно внешнему полю, становится неустойчивой и трансформируется во второе, более энергетически выгодное состояние (рис.2).

В работе [1] скирмион-мишень был реализован на основе 150-нанометровых дисков из FeGe, вставленных в матрицы из аморфного PtC. Картины распределения намагниченности, снятые с помощью лоренцевской электронной микроскопии, совпадают с результатами расчетов на рис. 2. Препятствием на пути к практическому использованию такой схемы являются низкие температуры, при которых наблюдаются скирмионы-мишени в FeGe, а также довольно дорогостоящий способ приготовления структур – с помощью фокусированного ионного пучка.

А. Пятаков

I. F.Zheng et al., *Phys. Rev. Lett.*, **119**, 197205 (2017).

## КОНФЕРЕНЦИИ

*XXIII Международная конференция “Новое в магнетизме и магнитных материалах” (НМММ- XXIII), 30 июня – 5 июля 2018 г., МИРЭА, г. Москва*

На конференции будут работать следующие секции:

1. Новые магнитные и родственные им материалы: синтез и физические свойства
2. Процессы намагничивания и перемангничивания
3. Микромагнетизм и доменная структура
4. Динамические процессы в магнетиках
5. Элементарные возбуждения и волновые процессы в магнетиках
6. Резонансные явления в магнетиках
7. Кинетические эффекты в магнетиках
8. Магнитные фазовые переходы и критические явления
9. Магнитные пленки и многослойные структуры
10. Малые магнитные частицы
11. Магнитные наноструктуры
12. Магнитооптика и фотомагнетизм
13. Магнитоэлектрические явления
14. Преподавание по разделам “Магнетизм” и “Магнитные материалы” в высшей школе
15. Магнитоакустика
16. Биомагнетизм

Электронные версии докладов (1-3 стр.) необходимо представить в Оргкомитет **не позднее 26 марта 2018г.** через систему регистрации на web-сервере: <https://lomonosov-msu.ru/rus/event/4488/>.

Доклады, не зарегистрированные на сервере, не будут приниматься к рассмотрению программным комитетом.

Подробную информацию о конференции НМММ-XXIII можно будет найти после 1 января 2018 г. на сервере по адресу: <https://lomonosov-msu.ru/rus/event/4488/>.

### Контакты

*По вопросам организации конференции и регистрации участников:*

Юрасов Алексей Николаевич,  
[alexey.yurasov@mail.ru](mailto:alexey.yurasov@mail.ru), +7 (916)914-13-93

*По вопросам программы, оформления тезисов и трудов конференции:*

Лукашева Екатерина Викентьевна,  
[evlukasheva@physics.msu.ru](mailto:evlukasheva@physics.msu.ru), +7 (495) 939-14-89  
Пятаков Александр Павлович,  
[pyatakov@physics.msu.ru](mailto:pyatakov@physics.msu.ru), +7 (495) 939-41-38

Экспресс-бюллетень ПерсТ издается совместной информационной группой  
ИФТТ РАН и НИЦ «Курчатовский институт»

Главный редактор: И.Чугуева, e-mail: [ichugueva@yandex.ru](mailto: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<sup>а</sup>