

В этом выпуске:

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Станен – будущее газовых сенсоров

С тех пор как был экспериментально получен графен в области исследования двумерных материалов произошел значительный прорыв. Был предложен широкий спектр двумерных материалов, как и графен, обладающих уникальными свойствами благодаря своей двумерности.

Одним из таких материалов является станен – монослой атомов олова. При этом физическая сорбция молекул газа может сильно повлиять на подвижность носителей тока, оптические свойства и уровень Ферми станена. Следовательно, этот материал в будущем может стать эффективным сенсором загрязнения окружающей среды, поскольку сорбция посторонних молекул будет изменять электронную структуру станена, позволяя зафиксировать наличие вредных примесей в воздухе. Схема такого сенсора, улавливающего молекулы озона, показана на рисунке.

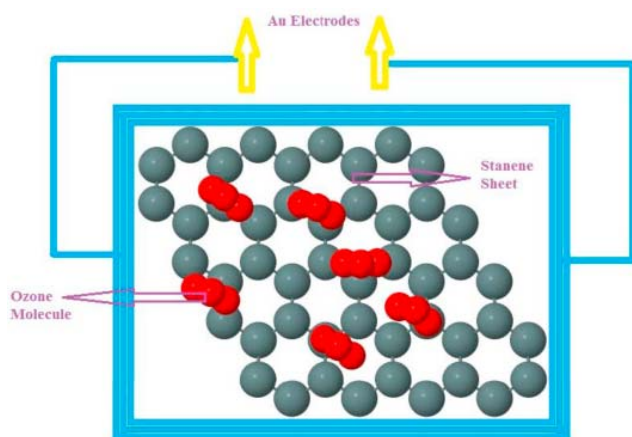


Схема сенсора на основе станена

В работе исследователей из Azarbaijan Shahid Madani Univ. (Иран) [1] моделирование из первых принципов применяется для исследования адсорбции молекул SO_3 и O_3 с целью дальнейшего применения станена в качестве сенсора этих молекул. Сорбция молекул SO_3 и O_3 приводит к значительному увеличению переноса заряда между адсорбентом и адсорбированной молекулой, что влияет на общую проводимость системы. Анализ показал, что при сорбции SO_3 или O_3 заряд $0.63e$ переходит от листа станена к молекуле, определяя эти молекулы как акцепторы. Это акцепторное свойство молекул газа в действительности соответствует накоплению заряда на адсорбированных молекулах SO_3 и O_3 .

И далее ...

- 2 Пентаграфен – новый ауксетик в семействе углеродных структур

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 3 Наночастицы способствуют проникновению раковых клеток через стенки кровеносных сосудов

- 5 Проводимость фуллереновых кристаллов

- 5 Углеродные носители ибупрофена

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

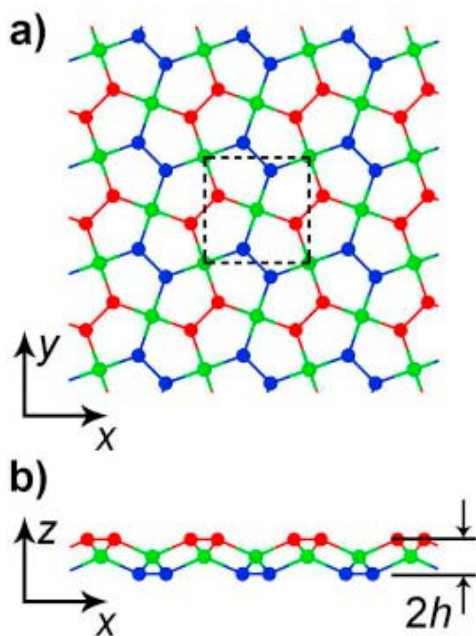
- 6 Флексоэлектреты

Увеличение количества электронов, переданных молекулам SO_3 или O_3 , может привести к снижению концентрации электронных носителей и дальнейшему увеличению сопротивления. Чем сильнее растет сопротивление, тем выше становится чувствительность датчика газа на основе станена.

Еще одним способом увеличения чувствительности сенсора является легирование станена атомом бора. Добавление бора влияет и на саму химическую активность станена, улучшая сорбционные характеристики: адсорбция молекул SO_3 и O_3 энергетически более выгодна для модифицированного станена. Сравнение результатов, полученных для адсорбции газа на чистом станене, с результатами, полученными для адсорбции на легированном станене, показывает, что во втором случае наблюдается большая передача заряда и, следовательно, более высокая чувствительность газового сенсора. Не менее важным параметром для создания эффективного сенсора является также положение молекулы на листе станена, которое также отражается на величине изменения заряда.

Ю.Баимова

I. A. Abbasi, J. J. Sardroodi, Physica E 108, 382 (2019).



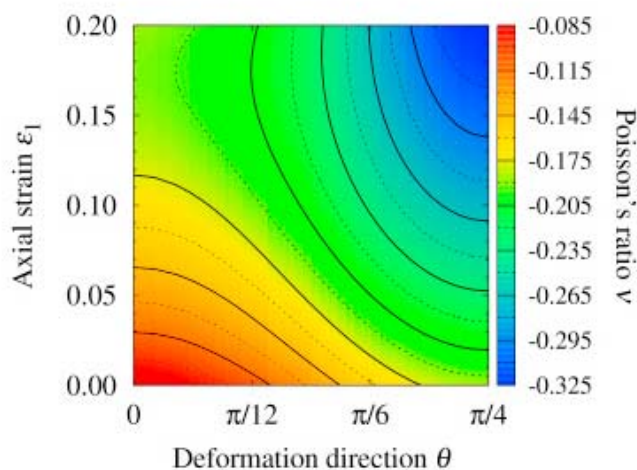
Структура пентаграфена в двух проекциях (слева). Изменение коэффициента Пуассона в зависимости от направления деформации (справа)

Для исследования было выбрано 4 направления деформации в плоскости пентаграфена, характеризующихся разными углами относительно оси x (см. рисунок). Интересно, что уменьшение коэффициента Пуассона наблюдается во

Пентаграфен – новый ауксетик в семействе углеродных структур

Пентаграфен – новый аллотроп углерода, который был недавно предсказан теоретически [1]. Как и графен – это двумерный материал, однако атомы углерода образуют не в шести-, а в пятиугольники (см. рис.). Пентаграфен привлек внимание исследователей благодаря своим электронным свойствам, поскольку имеет щель в электронном спектре, что делает его отличным кандидатом для изготовления двумерных транзисторов. Кроме того, пентаграфен имеет выдающиеся механические характеристики: жесткость 265 ГПа и может выдерживать деформацию до 25%. В работе [1] было показано, что, кроме этого, пентаграфен является ауксетиком, то есть имеет отрицательный коэффициент Пуассона.

Коэффициент Пуассона недеформированного пентаграфена равен -0.068 , т.е. при растяжении вдоль одной оси пентаграфен будет расширяться в перпендикулярном направлении. В работе [2] показано также, что наличие осевой деформации приводит к еще большему изменению коэффициента Пуассона в отрицательную сторону.



всех рассмотренных направлениях, а значит пентаграфен может быть полным ауксетиком и отрицательный коэффициент Пуассона будет наблюдаться при растяжении в любом направлении. Изменение коэффициента Пуассона при

наличии деформации вдоль направлений, характеризуемых углами 0 , $\pi/12$, $\pi/6$ и $\pi/4$, при относительном растяжении, меняющемся в пределах от 0 до 0.2 , проиллюстрировано на рисунке. Несмотря на то, что структура пентаграфена в целом анизотропна, и все модули упругости сильно зависят от направления, коэффициент Пуассона, меняясь по абсолютной величине, остается отрицательным.

При анализе изменения геометрии элементарной ячейки, которое сопровождаются деформацией, было обнаружено, что ауксетичность пентаграфена главным образом является следствием наличия и свойств алмазоподобных тетраэдрических узлов. Для рассмотренной структуры механизм ауксетичности аналогичен механизму ауксетичности дефектного графена, который был исследован ранее, т.е., как и дефектный графен, пентаграфен не является абсолютно плоским, что и обеспечивает отрицательность коэффициента Пуассона. В результате авторам удалось сформулировать критерий двумерной ауксетичности - так называемый механизм устранения коробления графена. Установленный критерий позволяет определить, какие структуры могут являться ауксетиками и в какой степени.

Ю.Баимова

1. S.Zhang et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 2372 (2015).
2. S.Winczewski, J.Rybacki, *Carbon* **146**, 572 (2019).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Наночастицы способствуют проникновению раковых клеток через стенки кровеносных сосудов

Уникальные свойства наночастиц позволяют использовать их в биомедицине для создания эффективных систем диагностики и целевой доставки лекарственных препаратов. Так, например, исследования показали, что углеродные нанотрубки способны преодолеть барьер здоровых кровеносных сосудов и доставить в раковые клетки лекарство, нужное для химиотерапии рака поджелудочной железы [1]. Более того, для этих наноматериалов не является преградой даже гематоэнцефалический барьер ("перегородка" между кровью и мозгом), поэтому на их основе можно разработать системы доставки лекарств в мозг [2]. Однако есть и обратная сторона медали. Как показали недавние эксперименты ученых из National Univ.

ПерсТ, 2019, том 26, выпуск 7/8

of Singapore (Сингапур) наночастицы, предназначенные для борьбы с раковыми клетками, могут ускорить метастазирование [3]. Образование метастазов, как правило, происходит в результате перемещения клеток из первичного очага в другие области через кровеносные или лимфатические сосуды. Наночастицы, способные проникать через эндотелий, выстилающий внутреннюю поверхность сосудов, могут расширить щели между эндотелиальными клетками и тем самым облегчить распространение раковых клеток (рис. 1). Авторы работы [3] выбрали наночастицы TiO_2 , SiO_2 , Au, Ag в качестве модельных, поскольку эти наноматериалы широко используют не только в медицине, но также в пищевой и косметической промышленности. Размеры наночастиц по данным электронной микроскопии были в диапазоне 18-23 нм.

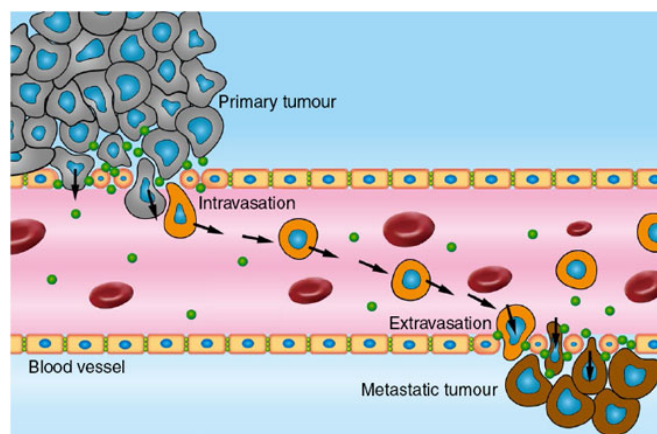


Рис. 1. Наночастицы могут нарушить целостность эндотелиального сосудистого барьера и тем самым способствовать проникновению раковых клеток из первичной опухоли в кровеносные сосуды (интравасия) и из кровеносных сосудов в другие области (экстравазия). Раковые клетки, проникшие в результате экстравазии, образуют метастазы.

Сначала авторы [3] внедрили наночастицы в монослой эндотелиальных клеток микрососудов молочной железы человека и изучили их влияние на свойства барьера. После 30-минутного воздействия транслокация препарата декстрана с флуоресцентной меткой усилилась (тем заметнее, чем больше доза наночастиц). Барьер оставался проницаемым по меньшей мере 6 ч, и полностью восстановился только через 24 ч. В следующих экспериментах исследователи проверили, могут ли раковые клетки пройти через ослабленный барьер (рис. 2). Монослой эндотелиальных клеток микрососудов человека (HMVEC) был подвергнут воздействию наночастиц TiO_2 (в разных дозах) в течение 30 мин. После 24-часовой инкубации

на монослой клеток раковой опухоли молочной железы была обнаружена их миграция через барьер (увеличивающаяся с дозой). Аналогичный эффект был обнаружен и для других наночастиц (SiO_2 или Au).

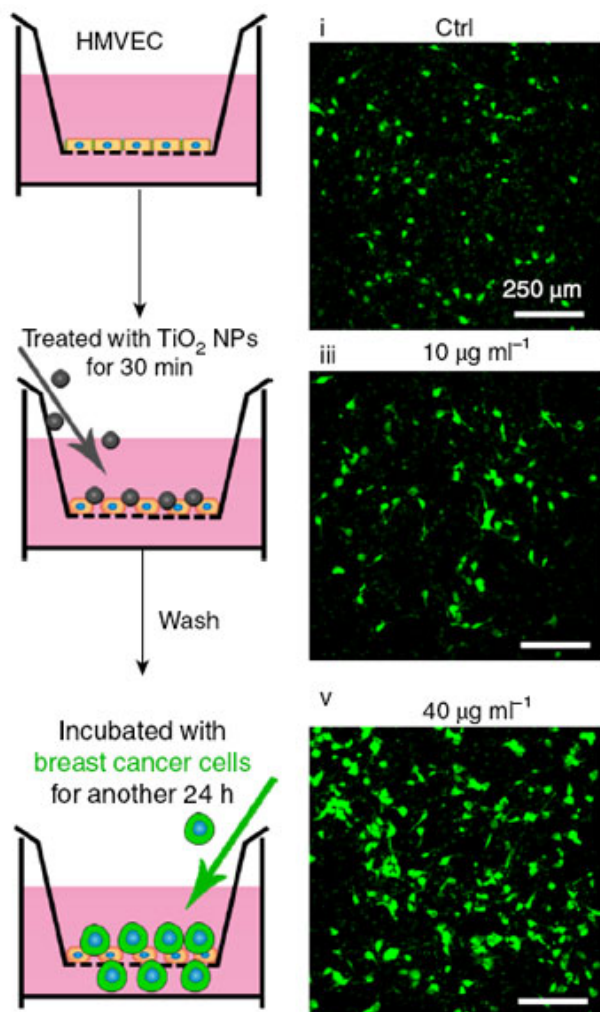


Рис. 2. Монослой эндотелиальных клеток микрососудов человека (HMVEC), подвергнутый воздействию наночастиц TiO_2 (в разных дозах), пропускает раковые клетки. Увеличение дозы увеличивает миграцию клеток.

Авторы [3] также изучили влияние наночастиц на метастазирование *in vivo*. Эксперименты проводили на мышах. Сначала проверили влияние наночастиц на вероятность проникновения раковых клеток из первичной опухоли в сосуды. Мышам подкожно в жировую ткань молочной железы имплантировали клетки рака молочной железы человека. В хвостовые вены вводили 5 мг/кг или 10 мг/кг наночастиц TiO_2 (и буферный раствор в контрольный экземпляр). Анализ крови мышей показал, что через 4 недели количество циркулирующих раковых клеток у мышей, получивших дозу 10 мг/кг, было в 5 раз больше, чем у контрольного экземпляра (для дозы 5 мг/кг в 1,5 раза больше). Более того, в 4

Более того, в легких были обнаружены метастазы (рис. 3). Образование вторичной опухоли произошло удивительно быстро – ведь лишь очень небольшое число клеток первичной опухоли могло проникнуть через ослабленный наночастицами барьер, выжить в кровотоке и попасть в лёгкое. Поскольку у эндотелиального барьера капилляров легкого нет природных промежутков, циркулирующие раковые клетки проникают только через щели, созданные наночастицами.

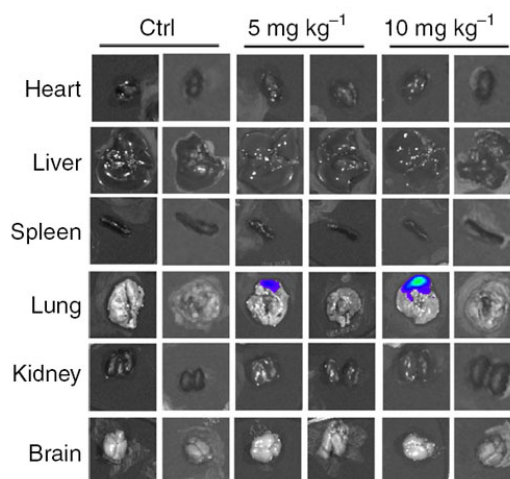


Рис. 3. Биолуминесцентные изображения органов мышей с опухолями молочной железы через 4 недели после инъекций 5 мг/кг или 10 мг/кг наночастиц TiO_2 . Биолуминесцентные сигналы указывают на метастазы в лёгких. В контрольные экземпляры вводили буферный раствор.

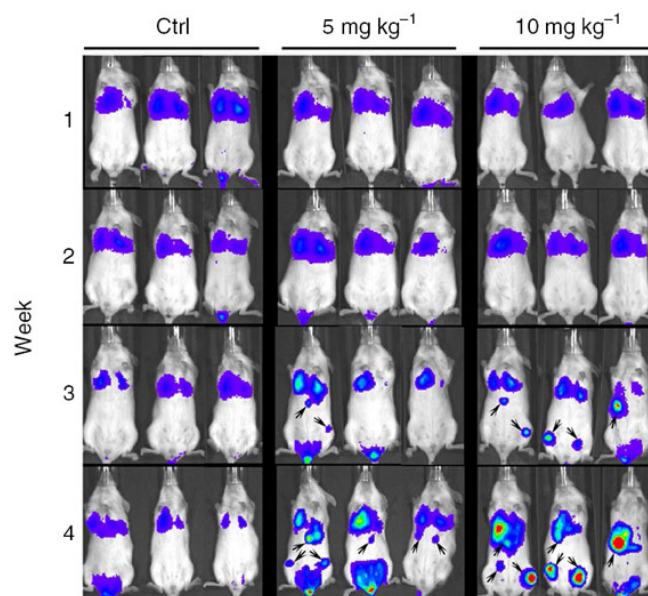


Рис. 4. Биолуминесцентные изображения мышей с циркулирующими в крови раковыми клетками после инъекций наночастиц TiO_2 (5 мг/кг и 10 мг/кг). В контрольные экземпляры вводили буферный раствор. Метастазы показаны чёрными стрелками.

Затем исследователи проверили влияние наночастиц на проникновение циркулирующих в крови раковых клеток из сосудов в другие ткани. Мышам через хвостовую вену ввели раковые клетки молочной железы человека, а затем наночастицы TiO_2 (5 мг/кг и 10 мг/кг). В контрольные экземпляры вводили буферный раствор. Через 3 недели на биолюминесцентных изображениях мышей, подвергнутых воздействию наночастиц, были обнаружены метастазы не только в лёгких, но и в печени, и в кости задней лапы (рис. 4, черные стрелки). Через 4 недели сигналы усилились. У контрольных экземпляров метастазы не появились.

Аналогичные картины авторы [3] наблюдали и для других наночастиц (SiO_2 , Au). Результаты изучения воздействия наночастиц разного происхождения на эндотелиальный барьер чрезвычайно важны для развития нанотехнологий в медицине, особенно при лечении раковых заболеваний.

О.Алексеева

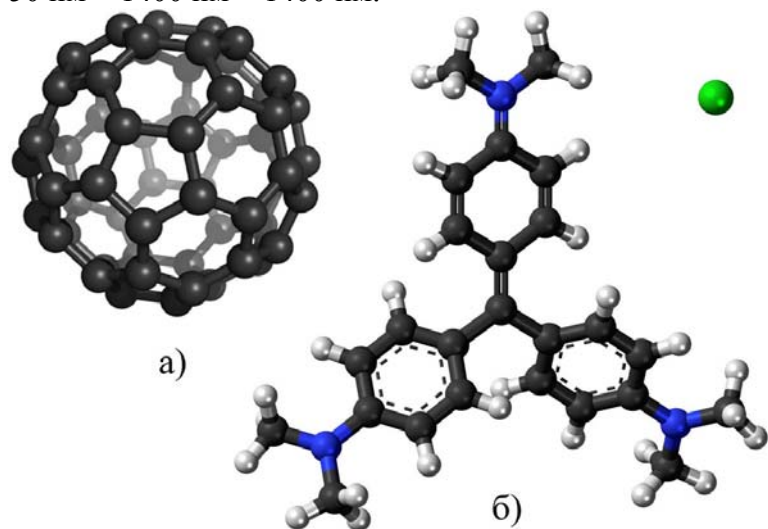
1. [ПерсТ 21, вып. 19, с.5 \(2014\).](#)
2. [ПерсТ 22, вып. 9/10, с.5 \(2015\).](#)
3. *F.Peng et al., Nature Nanotech. 14, 279 (2019).*

Проводимость фуллереновых кристаллов

Когда заходит речь об электрической проводимости органических соединений, очень часто в центре внимания оказываются углеродные структуры, такие как графен, нанотрубки или фуллерены. Исследователи из Бразилии и США [1] с помощью метода Монте-Карло проанализировали влияние температуры и допирования на электропроводность фуллеренов. Они ограничились двумя случаями. Сначала оценили термическое воздействие на проводимость незамещенного образца C_{60} , а затем при фиксированной температуре ($T = 303 \text{ K}$) выяснили, как посредством повышения уровня допирования дополнительно ее улучшить. В качестве допанта выступил трифенилметановый краситель (кристаллический фиолетовый) (см. рис.). В первом случае авторы провели моделирование методом Монте-Карло при приложенном напряжении 60 В, при этом образец представлял собой чистый фуллерит (молекулярный кристалл, состоящий из изолированных бакиболов, связанных слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием) с простой кубической (ПК) или гранцентрированной кубической (ГЦК) решетками размером 1.5 мм × 0.3 мм × 0.5 мм. В

ПерсТ, 2019, том 26, выпуск 7/8

случае же с допированным образцом величина приложенного напряжения уменьшилась до 1 В, а его характеристические размеры составили 50 нм × 1400 нм × 1400 нм.



Фуллерен C_{60} (а) и молекула трифенилметанового красителя (б). Темно-серым цветом обозначены атомы углерода, светло-серым – атомы водорода, синим – атомы азота и зеленым – атом хлора.

В итоге авторы отмечают, что повышение температуры положительным образом сказывается на проводимости соединения. По мере ее роста уменьшается ширина диэлектрической щели, что способствует “перебрасыванию” электронов из валентной зоны и зону проводимости. Допирование также улучшает проводимость. Авторы установили, что двухпроцентное содержание допантов повышает ее в 1000 раз, однако дальнейшее увеличение концентрации молекул трифенилметанового красителя уже не оказывает на проводимость существенного влияния. Особенно исследователи подчеркивают, что результаты их численных расчетов подтверждаются экспериментальными данными. Таким образом, можно говорить о применимости такого подхода к широкому классу фуллереновых материалов.

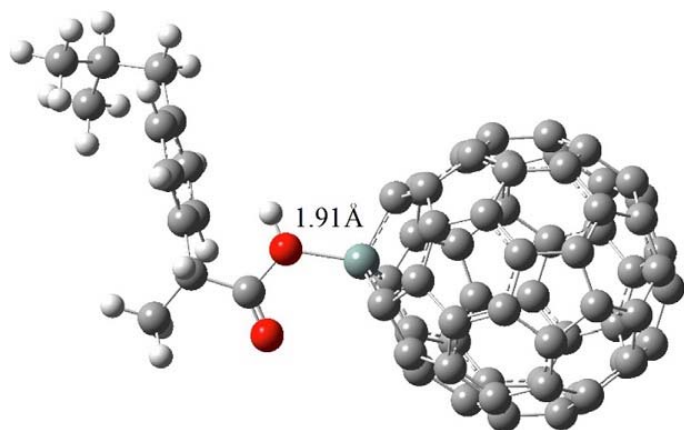
М.Маслов

1. *P.Vieira Silva et al., Carbon 147, 616 (2019).*

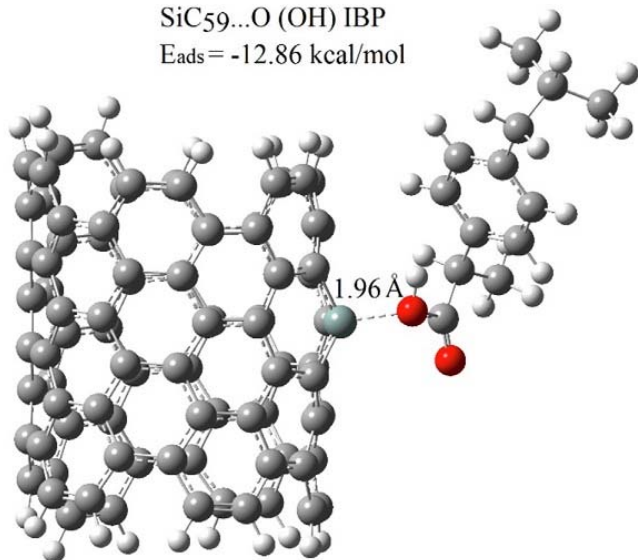
Углеродные носители ибупрофена

Ибупрофен (ИВР) – широко распространенное лекарственное средство, обладающее жаропонижающим и болеутоляющим действием, а углеродные нанотрубки и фуллерены часто относят к элементам систем доставки лекарственных средств следующего поколения. Исследователи из Турции [1] задумались о возможно-

сти объединить их в единый комплекс при помощи кремния. С помощью компьютерного моделирования в рамках теории функционала плотности они проанализировали взаимодействие кремнийзамещенных фуллерена SiC₅₉ и одностенной кресельной нанотрубки SiSWCNT с молекулой ибупрофена (см. рис.).



SiC₅₉...O (OH) IBP
E_{ads} = -12.86 kcal/mol



Si@SWCNT...O (OH) IBP
E_{ads} = -7.76 kcal/mol

Оптимизированные на уровне теории M062X/6-31G(d) молекулярные комплексы SiC₅₉·OH-O-IBP (сверху) и SiSWCNT·OH-O-IBP (снизу)

Используя функционалы M062X и B3LYP с базисом 6-31G(d), точнее их реализацию в программе Gaussian, авторы выполнили структурную оптимизацию молекулярного комплекса с различными вариантами закрепления ибупрофена на атоме кремния: посредством кислородного мостика и группы OH. Кроме того, они получили энергии адсорбции лекарства на поверхности фуллерена/нанотрубки и рассчитали ряд квантово-химических дескрипторов, таких как энергии граничных орбиталей HOMO и LUMO, химическую жесткость, индекс элек-

трофильности и индекс Виберга. Оказалось, что ибупрофен связывается с SiC₅₉ гораздо сильнее, чем с нанотрубкой, и это обстоятельство при одновременном использовании систем SiC₅₉·IBP и SiSWCNT·IBP позволит обеспечить контролируемую доставку лекарственных средств в различных средах. Исследователи также обращают внимание, что изменение величины HOMO-LUMO щели при присоединении ибупрофена гораздо заметнее у фуллерена, чем у нанотрубки (23 % против 18 %), что свидетельствует о большей чувствительности SiC₅₉ к присутствию лекарства. Таким образом, по мнению авторов, при необходимости кремнийзамещенный фуллерен способен не только обеспечить адресную доставку ибупрофена, но и его эффективное детектирование.

М. Маслов

I. C. Parlak, Ö. Alver, J. Mol. Struct. 1184, 110 (2019).

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Флексоэлектреты

Флексоэлектрическим эффектом (от лат. “flexura” – изгиб) называют возникновение электрической поляризации в телах при их изгибе или любом другом виде неоднородной деформации. Это явление довольно распространенное, поскольку, в отличие от пьезоэлектричества, оно не накладывает симметричных ограничений на выбор материала, лишь бы он был диэлектрическим. Флексоэлектричество наблюдается не только в твердых телах, но и в полимерах, жидких кристаллах и биологических тканях. К сожалению, электрическую поляризацию, сравнимую с той, что получается при пьезоэлектрическом эффекте, получить не удастся: в кристаллах не так легко создать требуемые градиенты механических напряжений, а гибкие полимеры имеют на три порядка меньшие величины флексоэлектрического эффекта. В статье [1] ученых из Xi’an Jiaotong Univ. (Китай) рассказывается о создании искусственного материала на основе полимера с внедренной в него заряженной пленкой, что позволяет стократно увеличить флексоэлектрический эффект.

Наличие заряженного слоя играет ключевую роль, поэтому авторы [1] назвали такой материал “флексоэлектретом”, по аналогии с электретами – электрическими аналогами постоянных магнитов, способными длительное время пребывать в заряженном состоянии. Физиче-

Перст, 2019, том 26, выпуск 7/8

скую идею, лежащую в основе действия флексоэлектрета, поясняет рисунок 1: заряженный слой создает две области с равными и противоположно направленными электрическими поляризациями, полностью компенсирующими друг друга в исходном состоянии (рис. 1а, сверху). Однако при изгибе симметрия нарушается, верхний и нижний слой флексоэлектрета испытывают противоположные по знаку деформации, электрические поляризации уже не уравниваются друг друга (рис. 1а, внизу). Стоит отметить, что однородная деформация не приводит к возникновению разностной поляризации, т.е. пьезоэлектрических свойств такой материал проявлять не будет.

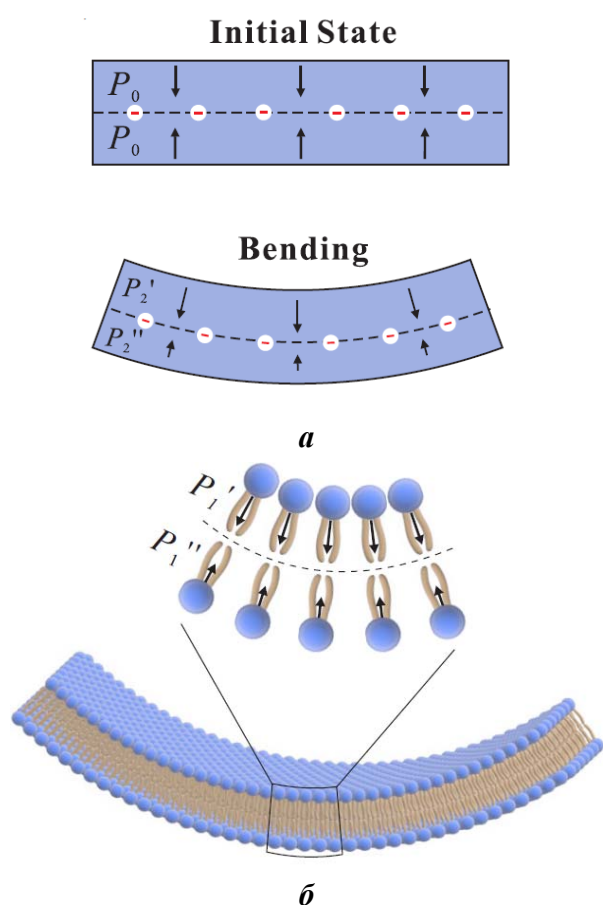


Рис. 1 Механизм флексоэлектрического эффекта в флексоэлектретах: *а* – флексоэлектрет в начальном состоянии (initial state, сверху) и в изогнутом состоянии (bending, внизу), когда нарушается взаимная компенсация поляризаций P , создаваемых заряженным слоем. *б* – биологические мембраны как естественные флексоэлектреты, стрелками показаны электрические дипольные моменты липидных молекул.

Идея, описанная в статье [1], достаточно простая, и авторы чистосердечно признаются, что они не первые, кто описал подобный механизм

флексоэлектричества. Он действует в биологических мембранах, состоящих из двойных липидных слоев, поляризации которых уравниваются друг друга в отсутствие деформации, но эта взаимная компенсация нарушается при изгибе мембраны [2].

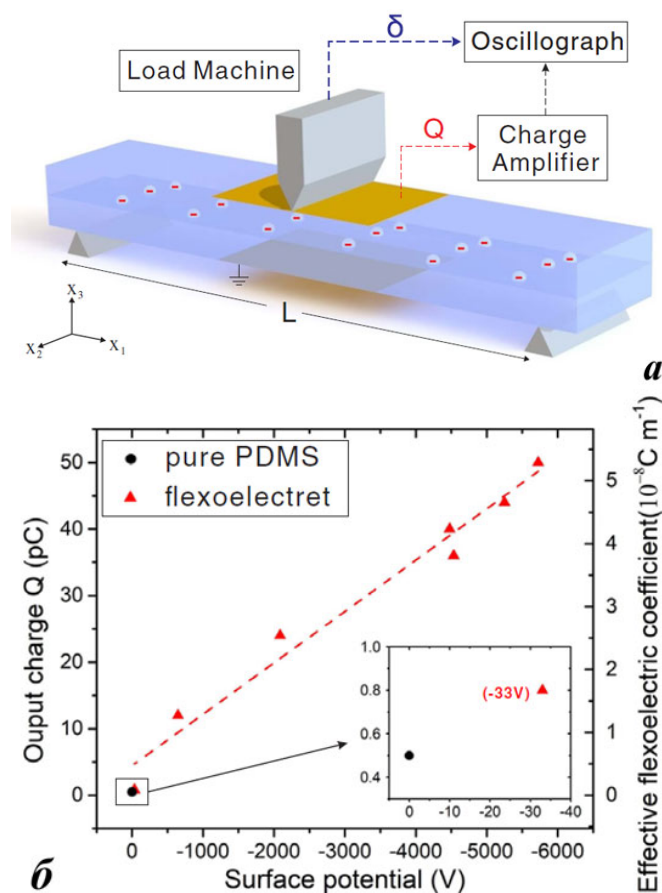


Рис. 2 Измерения флексоэлектрического эффекта: *а* – Схема эксперимента. Длина пластинки из полимера $L=100$ мм. Амплитудное значение смещения середины пластинки под действием нагрузки $\delta = 1.5$ мм; *б* – зависимость связанного заряда (левая шкала) и постоянной флексоэлектрического эффекта (правая шкала) от “поверхностного потенциала” заряженной пленки: красные треугольники – результат измерений для флексоэлектрета, черный кружок – для исходного полимерного материала ПДМС без имплантированной заряженной пленки.

Для создания флексоэлектрета китайские ученые использовали пластинку полимера ПДМС (полидиметилсилоксан) толщиной 10 мм, которая подвергалась периодической нагрузке с частотой 1 Гц (рис. 2а). Внутрь полимера имплантировалась электрически заряженная пленка, мерой электрического заряда которой экспериментаторами почему-то была выбрана не поверхностная плотность, а “поверхностный потенциал”, с ростом которого величина флексоэлектрического эффекта предсказуемо

возрастала (рис. 2б). Характерные значения эффекта (~10-8 Кл/м) хотя и не рекордные для полимеров, но в 100 раз превышают величину для исходного полимера ПДМС без имплантированной заряженной пленки (рис. 2б).

Стоит заметить, что вопросы относительно механизма наблюдаемого эффекта в работе [1] у специалистов остаются. Не является ли флексоэлектрический эффект следствием паразитных пьезоэлектрических эффектов? Также настораживает отсутствие упоминаний об обратном флексоэлектрическом эффекте – индуцированном электрическим полем изгибе структуры. Наблюдение обратного эффекта является обычной практикой, начиная с пионерских работ (см., например, [3]).

Автор благодарит И.В. Шнайндштейна за обсуждение статьи [1] и высказанные ценные замечания.

А. Пятаков

1. *X.Wen et al., Phys. Rev. Lett. 122, 148001 (2019).*
2. *A.G.Petrov, Anal. Chim. Acta 568, 70 (2006).*
3. *Э.В.Бурсиан, О.И.Зайковский, ФТТ 10, 1413 (1968).*

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, Ю.Баимова, М.Маслов, А.Пятаков

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64^а