

В этом выпуске:

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Гекса и Пента

Общим элементом структуры большинства углеродных наноматериалов – нульмерных (фуллерены), одномерных (нанотрубки) и двумерных (графен) – являются шестиугольники (гексагоны) из связей С-С. В фуллеренах и нанотрубках наряду с шестиугольниками присутствуют также пятиугольники (пентагоны). Например, в фуллерене C_{60} двадцать гексагонов соседствуют с двенадцатью изолированными друг от друга пентагонами. По мере уменьшения размера фуллеренов количество гексагонов в них уменьшается, а количество пентагонов остается неизменным. В самом маленьком фуллерене C_{20} [1] нет ни одного гексагона, он состоит из 12 граничащих друг с другом пентагонов. Наличие в фуллеренах пентагонов с общими сторонами энергетически невыгодно, поэтому фуллерен C_{20} термодинамически неустойчив. Тем не менее он способен сохранять свою структуру даже при очень высокой температуре [2], что объясняется существованием на поверхности потенциальной энергии высоких барьеров, которые отделяют метастабильную конфигурацию фуллерена C_{20} от устойчивых атомных конфигураций с более низкой энергией.

Графен состоит исключительно из гексагонов. Если в нем и встречаются пентагоны, то лишь как топологические дефекты. Возникает вопрос: а можно ли (по аналогии с фуллереном C_{20}) сконструировать двумерную наноструктуру из одних пентагонов, не прибегая к услугам гексагонов? Расчеты из первых принципов показали, что – да, можно [3]. Авторы назвали такую наноструктуру *пентаграфеном* (рис. 1).

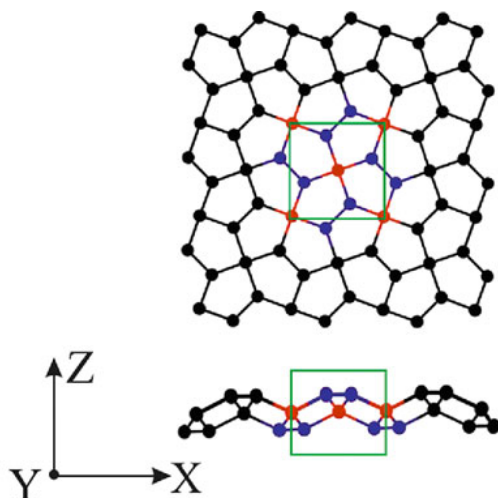


Рис. 1. Пентаграфен. Вид сверху и сбоку.

И далее ...

- 3 Звездный метаматериал с отрицательным коэффициентом Пуассона

МУЛЬТИФЕРРОИКИ

- 3 Крепкий орешек: наночастицы типа “core-shell” из феррита висмута

ГРАФЕН

- 4 Углеродная арматура для полимерных нанокompозитов

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 5 Углеродный Тессеракт и сила Таноса

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

- 7 Наноструктуры в природе: свойства яичной скорлупы

КОНФЕРЕНЦИИ

- 8 The International Conference Modern Development of Magnetic Resonance 2018, 24–28 September 2018, Kazan, Russia

Пентаграфен состоит из трех параллельных друг другу подрешеток. В одной из них (центральной) расположены sp^3 гибридные атомы с четырьмя ближайшими соседями у каждого (как в алмазе), а в двух других – sp^2 гибридные атомы с тремя соседями (как в графене). Расстояние между соседними подрешетками в поперечном направлении составляет 0.6 \AA , так что толщина слоя пентаграфена оказывается равной 1.2 \AA .

Энергия пентаграфена на $\sim 1 \text{ эВ/атом}$ больше, чем у графена, то есть он неустойчив относительно трансформации в графен. Из этого авторы работы [4] делают вывод, что экспериментально пентаграфен изготовить нельзя. Однако остается возможность существования пентаграфена в метастабильном состоянии (подобно фуллерену C_{20}). Здесь вопрос заключается в том, сколь долго такое состояние сможет сохраняться при конечной температуре и каков механизм его разрушения.

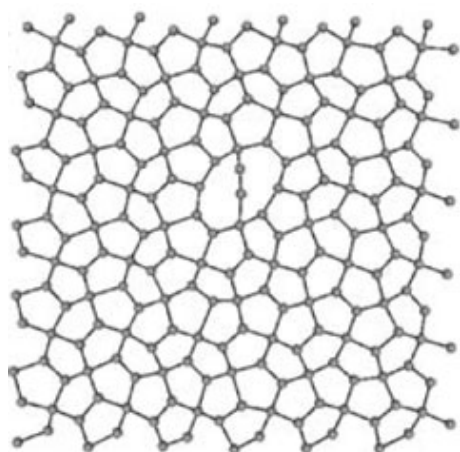


Рис. 2. Первый дефект

Выполненное методом молекулярной динамики численное моделирование временной эволюции нагретого до различных температур пентаграфена показало [5], что разрушение его структуры всегда начинается с образования двух смежных восьмиатомных колец (рис. 2), которые появляются в результате поворота одной из связей С-С на угол 45° – в два раза меньше, чем при трансформации Стоуна-Уэльса в графене. Этот дефектный участок не остается локализованным (как точечные дефекты в графене), а быстро увеличивается в размерах за счет разрыва все новых и новых связей С-С. Таким образом, после возникновения в пентаграфене всего лишь одного дефекта процесс разупорядочения его структуры становится необратимым и очень быстро охватывает

весь образец (рис. 3). Время τ , необходимое для образования первого дефекта, увеличивается при понижении температуры и уменьшении размеров образца. Оценки показывают, что для образца площадью $\sim 1 \text{ мм}^2$ это время составляет $\sim 1 \text{ нс}$ при $T = 500 \text{ К}$ и около суток при комнатной температуре.

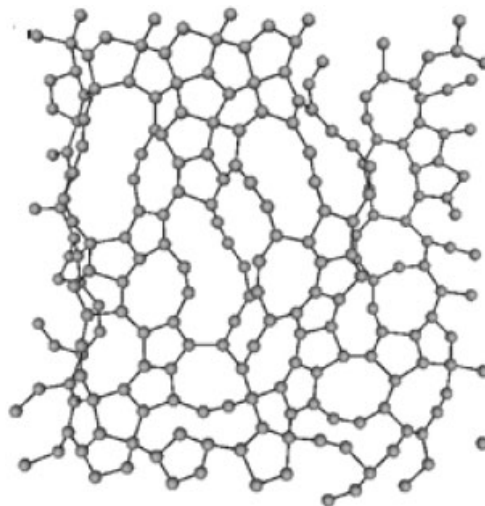
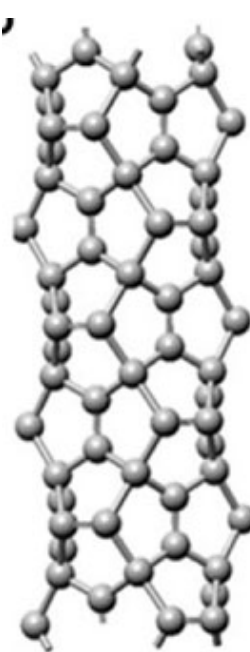


Рис. 3. Полное разупорядочение



Еще одним фактором, затрудняющим экспериментальное изготовление пентаграфеновых пленок, являются нескомпенсированные механические напряжения, обусловленные специфической атомной структурой пентаграфена и приводящие к сильному изгибу плоских слоев на стадии их роста [6]. В итоге вместо пленок получаются пентатрубки (Рис. 4).

Рис. 4. Пентатрубка

Что с этим делать, пока не ясно.

1. H.Prinzbach et al., *Nature* **407**, 60 (2000).
2. И.В.Давыдов и др., *ФТТ* **47**, 751 (2005).
3. S.Zhang et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112**, 2372 (2015).
4. C.P.Ewels et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112**, 15609 (2015).
5. Л.А.Опенев, А.И.Подливаев, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 747 (2018)..
6. P.Avramov et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4525 (2015).

Звездный метаматериал с отрицательным коэффициентом Пуассона

Так называемые механические метаматериалы – это особый класс структур, проявляющих уникальные свойства благодаря именно своим структурным особенностям, а не химическому составу. Уже показано, что свойства таких материалов могут достигать теоретически предсказанных пределов. Пример такой структуры предложен в работе [1], где исследователи ме-

тодом конечных элементов изучили механические свойства материалов с необычной структурой (рис. 1). Авторы назвали эти материалы “звездными”, поскольку поры (показаны белым цветом) по своей конфигурации напоминают звезды. На основе предложенных схем с помощью 3D принтера были изготовлены прототипы новых структур и все исследования проводились, как экспериментально, так и теоретически.

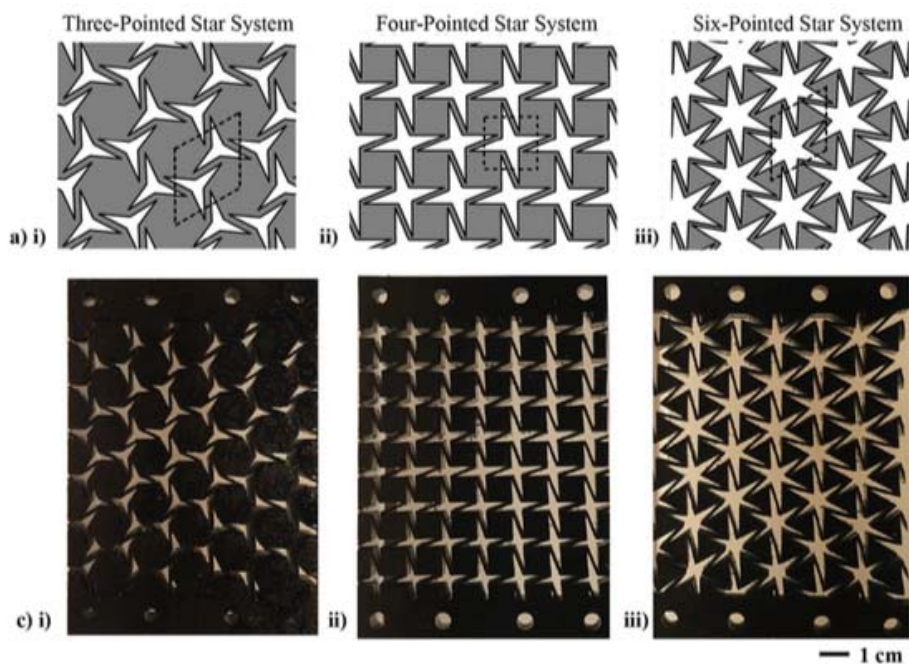


Рис. 1. Верхний ряд изображений представляет схему трех структур, нижний ряд – соответственно прототипы структур, созданные с помощью 3D принтера.

Было показано, что все эти структуры имеют коэффициент Пуассона, изменяющийся от 0 до -1 . Такие необычные материалы называются ауксетиками. В данном случае они изотропны, что является довольно редким явлением. При растяжении поры в структуре раскрываются, что приводит к увеличению размеров структуры, как в направлении растяжения, так и в поперечном направлении, что и является отличительной чертой материалов-ауксетиков. В данном случае ауксетичность проявляется благодаря высокосимметричному и регулярному расположению пор-звезд. Изменяя эти показатели можно, следовательно, управлять величиной коэффициента Пуассона. Универсальность данных материалов открывает широкие перспективы их применения, например, в биомедицине для создания стентов, где требуется их раскрытие для расширения стенок сосудов.

Ю. Баимова

1. L.Mizzi, et al., Materials & Design 146, 28 (2018).

ПерсТ, 2018, том 25, выпуск 9/10

МУЛЬТИФЕРРОИКИ

Крепкий орешек: наночастицы типа “core-shell” из феррита висмута

Наночастицы со структурой ореха “core-shell”, состоящие из оболочки и ядра с различающимися физическими, химическими и биологическими свойствами привлекают интерес исследователей в связи с многообещающими практическими приложениями в различных областях, прежде всего в медицине [1]. Если речь идет о магнитных наночастицах, то ядро, как правило, представляет собой магнито-тожесткий материал с большой анизотропией и коэрцитивной силой, а оболочку синтезируют из магнитомягкого материала с большой намагниченностью. Магнитные моменты атомов оболочки оказываются жестко привязанными к магнитным моментам ядра за счет обменного взаимодействия, в результате получают частицы с улучшенными магнитными характеристиками.

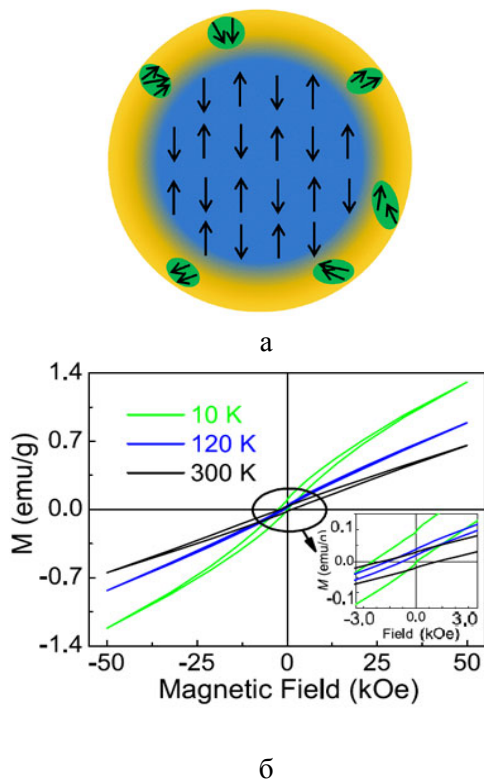


Рис.1. Наночастицы BiFeO_3 типа “core-shell” [2]: а - схематическое изображение наночастицы: антиферромагнитная сердцевина окружена оболочкой из того же материала, но находящегося в состоянии спинового стекла;

б - петли гистерезиса при различных температурах (на вставке виден сдвиг петель за счет обменного взаимодействия спинов атомов ядра и оболочки). Частицы диаметром 18 нм перед измерениями охлаждались в магнитном поле около 65 кЭ.

Для того чтобы создавать такие структуры, не обязательно прибегать к использованию двух материалов: в качестве ядра и оболочки может выступать одно и то же вещество, но в разных магнитных состояниях. Так, в недавней работе [2] ученые из Nanjing Univ. (Китай) исследовали магнитные свойства наночастиц высокотемпературного мультиферроика феррита висмута BiFeO_3 , в которых такая структура образуется естественным образом. Предполагается, что внутри частицы он ведет себя как антиферромагнетик с большой магнитной анизотропией, а вблизи поверхности за счет разорванных обменных связей происходит переход к ферромагнитному состоянию с ненулевым магнитным моментом (рис. 1а). Однако систематических исследований магнитных свойств наночастиц феррита висмута различных диаметров не проводилось. Более детальное изучение температурных зависимостей намагниченности и эффективного поля обменного смещения, заметного по петлям гистерезиса (рис. 1б), выявило для частиц меньше 20 нм поведение, характерное для упорядочения типа

“спиновое стекло” с немонотонной зависимостью и “эффектом тренировки” (training effect), т.е. зависимостью поля обменного смещения от числа циклов перемагничивания.

Отдавая должное тщательности и объемности проведенной экспериментальной работы, отметим все же, что авторы пользуются несколько упрощенными представлениями об антиферромагнитной структуре феррита висмута, считая его полностью компенсированным антиферромагнетиком, в то время как его намагниченность за счет нелинейности спинов магнитных подрешеток составляет ~ 0.5 emu/g, что не так уж мало по сравнению с величинами, приведенными на рис. 1б.

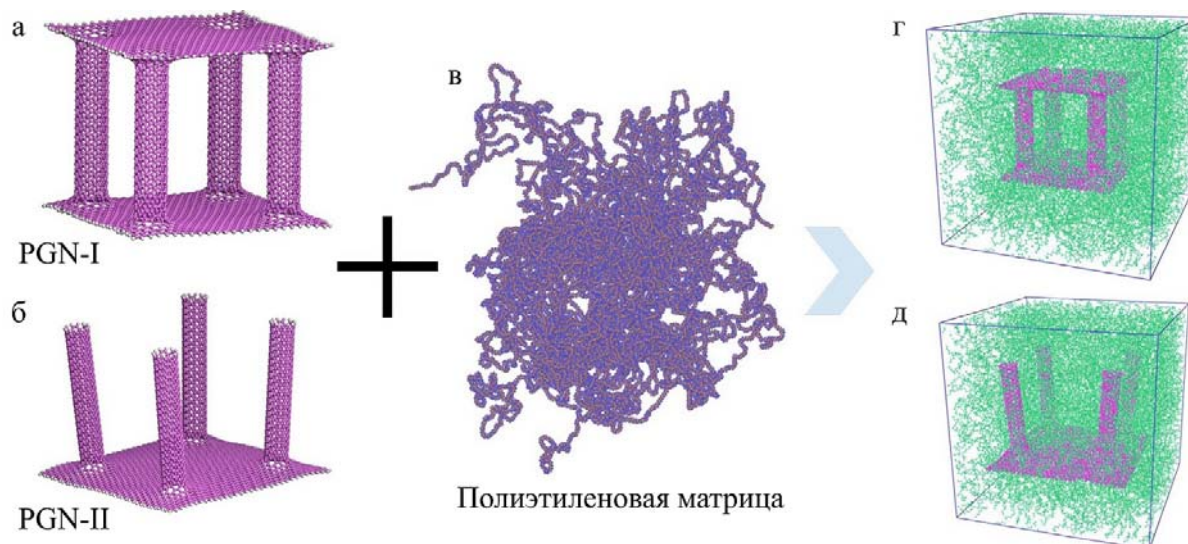
А. Пятаков

1. E.A.Pérido et al., *Appl. Phys. Rev.* 2, 041302 (2015).
2. F.Huang et al., *Scientific Reports* 8, 2311 (2018).

ГРАФЕН

Углеродная арматура для полимерных нанокомпозитов

Исследователи из Huazhong Univ. of Science and Technology (Китай) [1] с помощью компьютерного моделирования обнаружили интересное применение колонному графену. Напомним, что колонный графен (pillared graphene) представляет собой сложную чисто углеродную систему, которая построена из параллельных листов графена, ковалентно связанных между собой нанотрубками (см. рис. а). Благодаря особой архитектуре колонного графена в качестве основного его применения часто называют мембраны, фильтры для разделения газовых смесей и аккумуляторы водорода [2]. Однако проведенные в работе [1] молекулярно-динамические расчеты предсказывают любопытную возможность его использования для серьезного механического упрочнения полимерных композитов. По сути, в этом случае колонному графену отводится роль “арматуры”. Авторы рассмотрели два типа образцов. Первый образован вертикальными углеродными нанотрубками, заключенными между отдельными слоями графена по типу сэндвича (PGN-I, рис. а), а второй представляет собой “лес” нанотрубок на графеновой подложке (PGN-II, рис. б). Авторы остановили свой выбор на кресельных нанотрубках с индексами хиральности (6,6) как для материала PGN-I, так и для PGN-II.



Общий вид колонного графена первого типа PGN-I (два слоя графена, разделенные четырьмя вертикальными нанотрубками) (а), колонного графена второго типа PGN-II (четыре углеродные нанотрубки на графеновой подложке) (б), полиэтиленовой матрицы (PE) (в) и элементарных ячеек PGN-I/PE (г) и PGN-II/PE (д) нанокompозитов

Для устранения краевых эффектов границы графеновых листов они пассивировали водородом. Средой для размещения колонного графена стала полиэтиленовая матрица (PE, рис. в), составленная из нескольких достаточно длинных (по ~ 2000 звеньев $-\text{CH}_2-$ в каждой) цепочек. При инициализации композитов PGN-I/PE и PGN-II/PE для последующего компьютерного анализа соответствующий образец PGN размещали в центре ячейки моделирования, а затем оставшееся свободное пространство заполняли полиэтиленовой матрицей (рис. г и д). Молекулярную динамику авторы выполняли в программном пакете LAMMPS с использованием силового поля PCFF для учета межатомных взаимодействий. По результатам оценки модуля упругости и анализа зависимости между напряжениями и деформациями сконструированного композита авторы пришли к выводу что PGN способны значительно улучшить механические характеристики полиэтиленовой матрицы. Так, модуль упругости композита по сравнению с чистой PE увеличился более, чем на 60%. Такое существенное улучшение, по мнению исследователей, достигается за счет синергетического эффекта, обусловленного взаимодействием наноструктур различной мерности: графена (2D) и вертикально ориентированных нанотрубок (1D), а также за счет так называемого эффекта блокировки между цепочками полимеров и колонным графеном. Последний эффект вызван уникальностью структуры колонного графена и заключается в закручивании полимерных цепочек вокруг вер-

тикально ориентированных углеродных нанотрубок. Авторы дополнительно отмечают, что эффект блокировки препятствует резкому уменьшению модуля упругости нанокompозита при сокращении фракции PGN, что опровергает устоявшееся мнение о падении прочности полимерных нанокompозитов при снижении числа элементов укрепляющего каркаса. Однако модуль упругости армированных нанокompозитов существенно уменьшается с ростом температуры. В конечном итоге представленная работа свидетельствует о неплохих перспективах использования колонного графена в роли наполнителей при проектировании и создании различных полимерных нанокompозитов с высокими механическими характеристиками.

М. Маслов

1. K.Duan et al., *Materials & Design* **147**, 11 (2018).

2. [ПерсТ 23, вып. 21/22, с. 3 \(2016\)](#).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Углеродный Тессеракт и сила Таноса

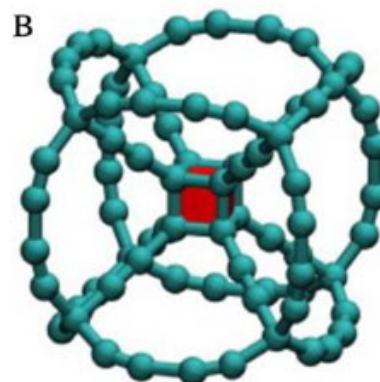
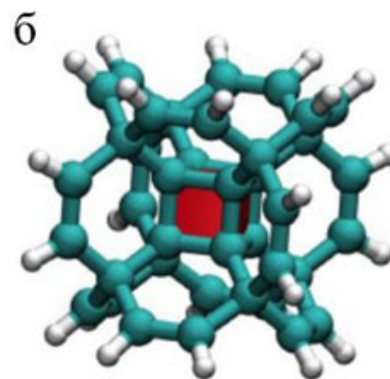
Научная фантастика и в наши дни не перестает мотивировать ученых. Так, источником вдохновения авторов работы [1] послужил один из последних фильмов кинематографической вселенной Marvel, посвященной противостоянию команды супергероев-защитников Земли с титаном из параллельного мира Таносом. Безумный злодей Танос, чье имя происходит от олицетворения смерти в древнегреческой мифологии, известен тем, что владел так называемыми камнями бесконечности: магическими предме-

тами, дарующими своему владельцу уникальные способности, как то управление временем, обладание сверхчеловеческой силой и т.д. Согласно легенде, один из таких камней (Камень Пространства) был заключен в сверхпрочный четырехмерный резервуар – Тессеракт (рис. а), где и хранился долгое время, пока Танос не разрушил его, чтобы заполучить артефакт. Насколько же могущественен был титан, если ему удалось без труда сломать Тессеракт голыми руками? Оценить силу антигероя попытались авторы работы [1]. Несколько лет назад мы уже познакомили читателей ПерсТа с гиперкубаном – углеводородным молекулярным аналогом четырехмерного гиперкуба (рис. б) [2]. Молекула уникальна по своей структуре и обладает высокой кинетической устойчивостью. Однако в работе [1] авторы предложили чисто углеродный Тессеракт (рис. в), названный гиперкубином (hypercube), который и был выбран в качестве элементарного строительного блока футляра Камня Пространства.

Вычисления они проводили методом молекулярной динамики с использованием классического потенциала ReaxFF, который достаточно неплохо описывает углеродные структуры, в программе LAMMPS. Анализ прочности молекулы гиперкубина показал, что необратимая структурная деформация углеродного остова наблюдается при силе сдавливания около 10.6 нН. Считая, что Тессеракт с длиной ребра 15 см (данные получены из анализа сцен кинофильма) построен из связанных между собой гиперкубинов, а площадь грани каждого гиперкубина согласно полученным данным равна 64 \AA^2 , авторы оценивают полную силу, необходимую для его разрушения в 370 миллионов ньютонов (≈ 38 миллионов кгс). Таким образом, рукопожатие Таноса в 750000 раз крепче рукопожатия среднего мужчины, а, чтобы раздавить Тессеракт понадобилось бы консолидированное участие всего населения такого крупного города, как, например, Бостон. Приведенные оценки могут привести на мысль, что гиперкубин, в случае его успешного синтеза, окажется перспективным материалом в строительстве или при создании сверхпрочных покрытий.

Однако авторы с сожалением отмечают, что молекулярно-динамическое моделирование указывает на его крайне низкую термическую устойчивость (в отличие от гиперкубана [2]). По данным исследователей он разрушается при температурах выше 210 К, что фактически ста-

вит крест на его практическом использовании. Возможно, в недалеком будущем появятся необходимые технологии, которые позволят обойти это и другие ограничения, и казавшиеся фантастическими материалы станут реальностью, а чтение научной фантастики превратится в обзор научной литературы.



а - Изображение Тессеракта в кинематографической вселенной Marvel; б - углеводородный молекулярный Тессеракт или гиперкубан; в - углеродный молекулярный Тессеракт или гиперкубин

М. Маслов

1. S.W.Cranford, *Extreme Mechanics Letters* **22**, 19 (2018).
2. [ПерсТ 22, вып. 23/24, с. 8 \(2015\).](#)

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

Наноструктуры в природе: свойства яичной скорлупы

Живые организмы из органических и неорганических компонентов создают биоминералы, которые благодаря иерархически организованной структуре имеют замечательные механические и функциональные свойства. О некоторых примерах (прочная раковина морского ушка, мощная конечность рака-богомла и др.) уже рассказывал ПерсТ ([1,2]). Новые исследования, результаты которых представлены в работе [3], выполнены *ab ovo* – “с яйца”. Канадские учёные (при участии коллег из США, Германии, Испании) изучили наноструктуру и механические свойства яичной скорлупы. Использовали атомно-силовую (AFM) и электронную (SEM, TEM) микроскопию, 2D рентгеновскую дифракцию (2D XRD), электронную томографию и др. методы.



Яичная скорлупа домашней курицы (*Gallus gallus*) на ~ 95% по весу состоит из минерала кальцита (CaCO_3) и на ~ 3.5% из органического материала, самым важным компонентом которого является белок остеопонтин (OPN), участвующий в процессе минерализации. Исследования авторов [3], выполненные с помощью атомно-силовой и электронной микроскопии, показали, что три слоя по толщине скорлупы, имеющие разную микроструктуру (рис. 1А), в свою очередь состоят из наногранул (рис. 1В-Ф). Размер наногранул в наружном вертикальном кристаллическом слое VCL ~ 30 нм (рис. 1В). Средний столбчатый слой PL можно разделить на три подслоя, в которых размер наногранул увеличивается в направлении к внутренней области: 33 нм (рис. 1С), 59 нм (рис. 1D) и 74 нм (рис. 1E). Размер частиц во внутреннем маммилярном слое ML скорлупы около 68 нм (рис. 1F). На рис. 1G представлена гистограмма размеров наногранул в слоях. Исследователи детально изучили наногранулы среднего слоя и обнаружили, что они состоят из еще более мелких наночастиц – кристалликов кальцита размером 5-6 нм (рис. 2).

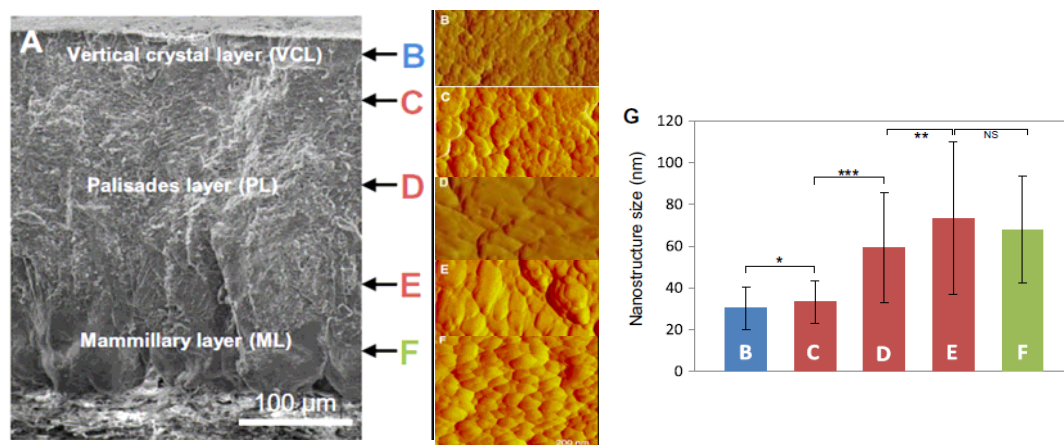


Рис. 1. Микро/наноструктура скорлупы. (А) SEM изображение микроструктуры скорлупы по толщине. В – наружный вертикальный кристаллический слой VCL, С, D, E – средний столбчатый (палисадный) слой PL, F – внутренний слой из полусферических агрегатов (маммилярный) ML. Шкала 100 мкм. В, С, D, E, F – AFM изображения наноструктуры слоев. Шкала 200 нм. G – гистограмма размеров наногранул (диаметры Ферета) в слоях.

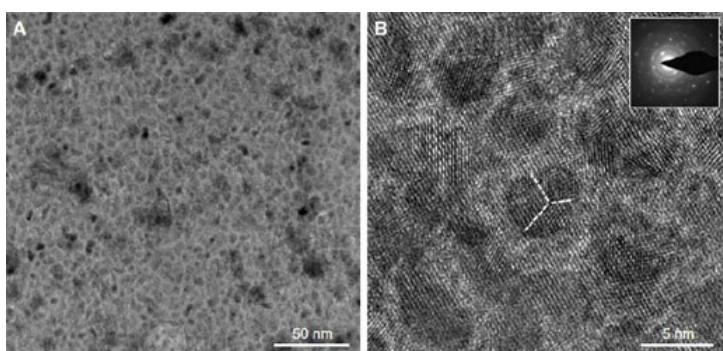


Рис. 2. А - TEM изображение среза среднего столбчатого слоя, показывающее присутствие 5-7 нм частиц. В - TEM изображение высокого разрешения, подтверждающее кристаллическую природу наночастиц.

Как известно, белок остеопонтин влияет на процессы минерализации на всех стадиях формирования скорлупы, ограничивая размер образующихся наночастиц и наногранул кальцита. Авторы [3] предположили, что именно локальные и региональные изменения концентрации OPN отвечают за формирование иерархической структуры. В области с 5-7 нм-

частицами концентрация этого белка должна быть очень высокой. Исследователи вырастили кристаллы кальцита в присутствии OPN разной концентрации и не только подтвердили своё предположение, но и показали, что с помощью остеопонтина можно получать кальцит с нужной микро/наноструктурой (рис. 3).

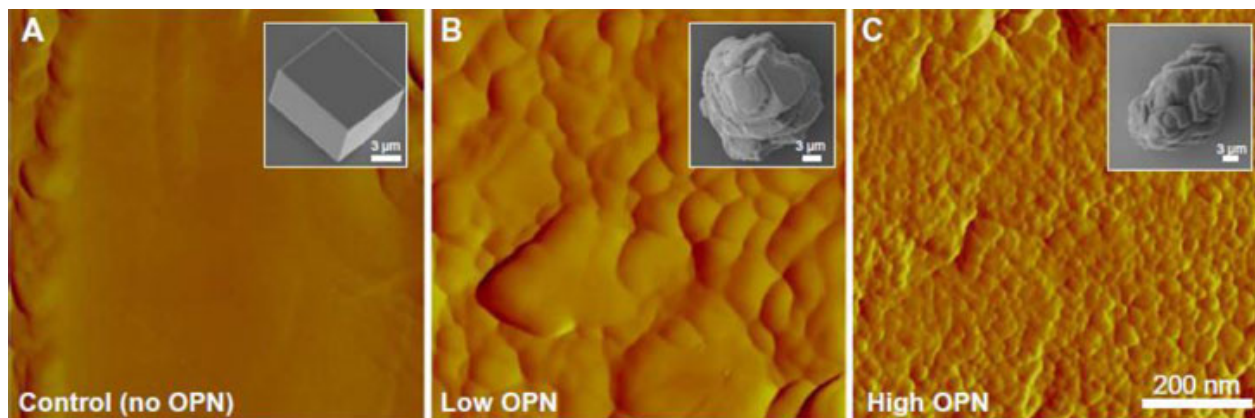


Рис. 3. AFM изображения синтетических кристаллов кальцита, выращенных при разной концентрации остеопонтина. В отсутствие OPN наноструктура не образуется (А), при низкой концентрации 0.9 мкмоль OPN образуются гранулы размером 77 нм (В), при высокой 5.9 мкмоль OPN – размером 29 нм (С).

Размер гранул синтетического кальцита, полученного при высокой концентрации OPN, примерно такой же, как во внешних слоях скорлупы В и С (рис. 1). Измерения твердости и модуля упругости показали, что в этих слоях значения самые высокие (твердость до 4 ГПа и модуль упругости до 65 ГПа), в слоях D, E снижаются (до ~ 2.5 и 50 ГПа, соответственно), а во внутреннем F слое опять растут. (Твердость синтетического кальцита при добавлении OPN заметно выше, чем для контрольного образца без OPN).

Благодаря такой структуре скорлупа выдерживает внешние воздействия (вес курицы, случайные удары и др.), но позволяет эмбриону развиваться внутри. Более того, структура со временем меняется. Авторы [3] изучили скорлупу через 15 дней инкубации (цыпленок должен вылупиться на 21 день). Размеры наногранул в наружных слоях (А, В на рис. 1) не изменились (~ 30 нм), а в самых глубоких (Е, F на рис. 1) уменьшились от ~ 60-70 нм до 36 нм. Таким образом, в процессе инкубации происходит частичное растворение кристаллов кальцита из внутренней области скорлупы, и цыпленок получает кальций, нужный для формирования скелета. А скорлупа становится менее прочной, так что птенец может ее проклевать.

Результаты авторов [3] проясняют влияние остеопонтина на структуру и механические свойства скорлупы. Это важно для обеспечения безопасности продукции птицеводства, ведь через трещины внутрь яйца способны проникать опасные бактерии сальмонеллы.

Кроме того, полученная информация о механизме биоминерализации и свойствах наноструктурной скорлупы поможет созданию новых функциональных материалов.

О.Алексеева

1. [ПерсТ 20, вып. 18, с.3 \(2013\).](#)
2. [ПерсТ 20, вып. 6, с.5 \(2013\).](#)
3. *D. Athanasiadou et al., Sci. Adv., 4: eaar3219 (2018).*

КОНФЕРЕНЦИИ

*The International Conference Modern
Development of Magnetic Resonance 2018,
24–28 September 2018, Kazan, Russia*

The Scope of the Conference

- Theory of magnetic resonance
- Low-dimensional systems and nano-systems
- Electron spin based methods for electronic and spatial structure determination in physics, chemistry and biology
- Molecular magnets and liquid crystals
- Spin-based information processing
- Strongly correlated electron systems
- Chemical and biological systems
- Medical physics
- Magnetic resonance imaging
- Other applications of magnetic resonance
- Modern methods of magnetic resonance
- Magnetic resonance instrumentation
- Related phenomena

Important Dates

Deadline for the registration and submission of abstracts **June 30, 2018**

Notification of the report acceptance **July 15, 2018**

Language

The official language of the conference is English

E-mail: mdmr.kazan@yandex.ru

Web: www.kfti.knc.ru/mdmr/2018

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, Л.Опенев, А.Пятаков

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

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