

В этом выпуске:

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Новые наноматериалы для восстановления костей

Биоинженерия костной ткани – перспективное направление биомедицины, позволяющее без донорского материала восстанавливать кости, поврежденные в результате травм или заболеваний (таких, например, как остеопороз). Ткань для трансплантации можно получить *in vitro*, используя остеобласты, хондроциты, мезенхимальные стволовые клетки самого пациента. Также ученые разрабатывают синтетические материалы – каркасы (scaffolds) для регенерации костной ткани *in vivo*. Конечно, эти материалы должны сочетать нужные биологические и механические свойства. Один из интересных вариантов – композиты на основе биосовместимых и биоразлагаемых нановолокон из поликапролактона (PCL). Такие нановолокна, полученные методом электропрядения, по морфологии похожи на внеклеточный матрикс; их уже применяют для регенерации кожи и др. Однако биоактивность немодифицированных волокон недостаточна. Для её повышения в раствор для электропрядения добавляют CaCO_3 или гидроксиапатит, на волокна наносят TiO_2 и другие покрытия. Особенно эффективным является покрытие TiCaPCON , но его сложно получить на PCL волокнах, поскольку температура плавления поликапролактона всего около 60°C . Российские исследователи из МИСиС (при участии коллег из Чехии) разработали новый способ синтеза композита PCL-TiCaPCON [1]. Для нанесения покрытия они использовали магнетронное распыление композитной мишени $\text{TiC-CaO-Ti}_3\text{PO}_x$. Мишень изготовили методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Благодаря тщательному подбору режима нанесения (ток, длительность, состав рабочего газа Ar/N_2) удалось не только получить требуемое покрытие, но и полностью сохранить структуру нановолокон (рис. 1 с, d). По данным XPS в составе полученного нанокompозитного покрытия присутствуют фазы TiC , TiN и TiO_2 , которые, как известно, и определяют его высокую биоактивность и хорошие механические свойства. По оценкам толщина покрытия ~ 30 нм.

Эксперименты *in vitro* в среде, идентичной по составу плазме крови человека, показали, что адгезия и деление остеобластов (клеток костной ткани) на волокнах PCL-TiCaPCON существенно лучше, чем на немодифицированных PCL. Скорость деления повышается в 3-4 раза (рис. 2). Важно, что в организме пациента волокна будут постепенно разлагаться, и в кости останется только новая костная ткань.

И далее ...

ГРАФЕН

- 3 Непростые отношения графена и воды

НАНОСТРУКТУРЫ

- 4 Борнитридные наноленты с реконструированными краями

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 6 Термоэлектричество и азафуллерены

ВЕСТИ С КОНФЕРЕНЦИЙ

- 7 Борщ и блины как материалы в экстремальных условиях

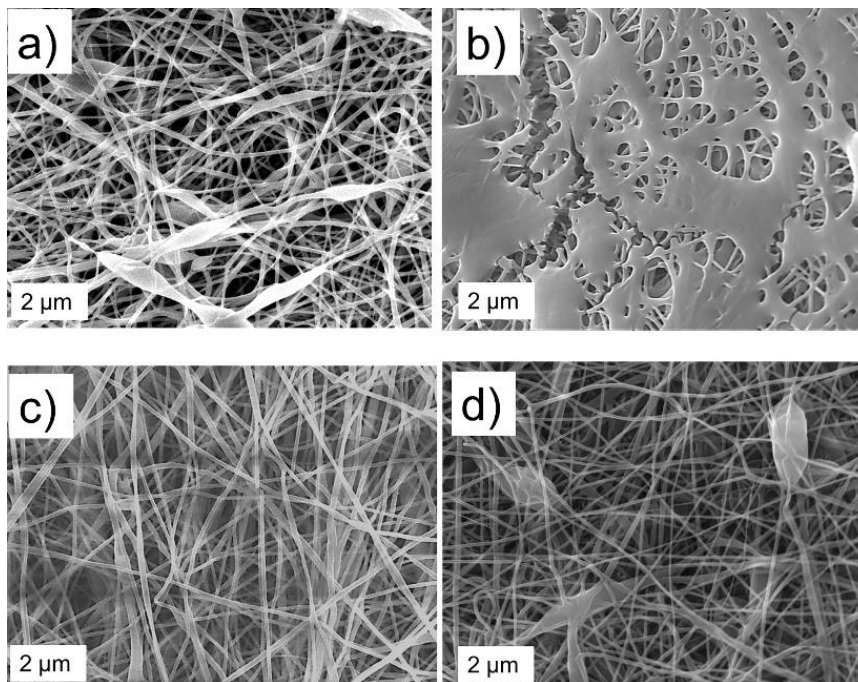


Рис. 1. SEM изображения исходных волокон (a) и волокон с TiCaPCON покрытиями, нанесенными при разных величинах тока магнетрона: 2,5А (b), 2А (c) и 1,5А (d). При токе магнетрона 2,5А структура нарушается (b). Структура волокон (c, d) не нарушена.

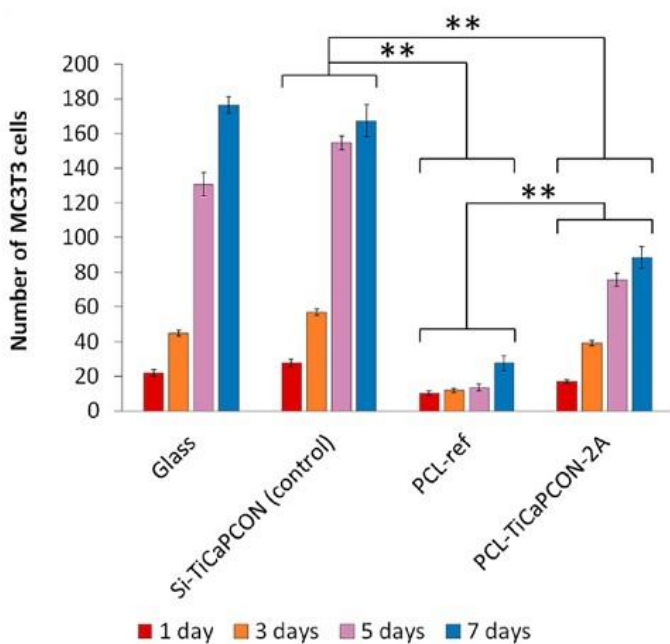


Рис. 2. Деление остеобластов на поверхности стекла, на пленке TiCaPCON, осажденной на Si подложку, на исходных волокнах (PCL) и на волокнах с покрытием (PCL-TiCaPCON).

Предложенный метод довольно простой, синтез нанокомпозитов путем магнетронного нанесения покрытий легко масштабировать. Авторы [1] считают, что их результаты открывают новые возможности создания полимерных биоразлагаемых материалов для биоинженерии

костной ткани. В перспективе такие материалы позволят отказаться от пересадки костного мозга.

Другой вариант каркаса для восстановления костной ткани – аэрогель на основе нанокристаллов целлюлозы (CNC) – предложили канадские исследователи [2]. Нанокристаллы получили путем кислотного гидролиза хлопковой целлюлозы (S-CNC – при использовании серной кислоты, P-CNC – при использовании фосфорной кислоты). Последующее химическое модифицирование поверхности (добавление альдегидных и гидразидных функциональных групп) позволило сформировать поперечные сшивки между CNC. Из этих материалов синтезировали пористые, похожие на губку аэрогели, сохраняющие свою структуру в водной среде и способные к восстановлению формы. Оба типа аэрогелей состоят из “сшитых” нанопористых пластинок (хлопьев) CNC, разделенных макропорами (10-950 мкм) (рис. 3). Плотность аэрогелей 10 мг/см³ для S-CNC и 19 мг/см³ для P-CNC; удельная поверхность – 190 и 130 м²/г для S-CNC и P-CNC, соответственно.

Полученные аэрогели, по мнению авторов [2], являются идеальными каркасами для биоинженерии костной ткани. Они нетоксичны, имеют в своей структуре макропоры, необходимые

для миграции костных клеток, их высокая удельная поверхность способствует адгезии и делению клеток. Анионные группы на поверхности CNC служат центрами формирования гидроксиапатита. Способность к многократному сжатию и восстановлению формы позволяет без зазоров заполнять аэрогелями дефекты кости.

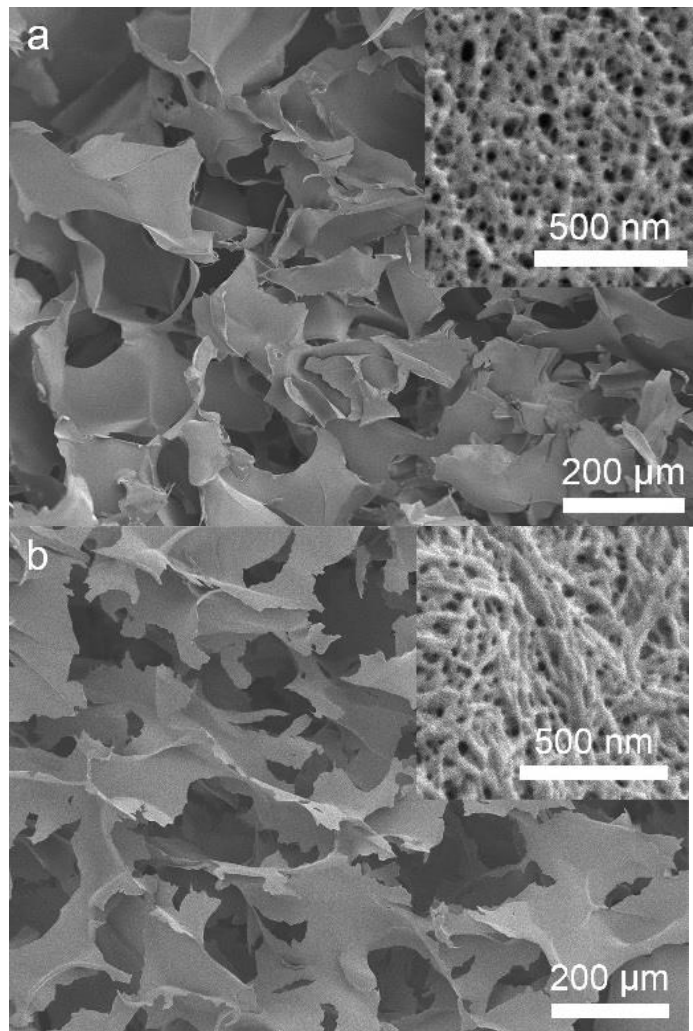


Рис. 3. SEM изображения сечений образцов аэрогелей: а – S-CNC, б – P-CNC. Нанопористая структура пластинок показана на врезках с большим увеличением.

Не только эксперименты *in vitro*, но и впервые проведенные эксперименты *in vivo* на крысах подтвердили эффективность новых материалов. В экспериментах *in vivo* аэрогель имплантировали в искусственно созданный дефект кости черепа крысы (диаметр дефекта 2 мм, глубина 1.5 мм). Гистологический анализ и измерение объема кости с помощью рентгеновской микротомографии показали, что аэрогель существенно усиливает регенерацию кости в живой ткани. Через 3 недели увеличение объема кости в дефекте с аэрогелем было на 33% больше, чем для контрольного опыта (незаполненный

дефект), а через 12 недель – на 50% больше. При этом у контрольных экземпляров крыс рост кости наблюдали только у стенок дефекта, тогда как аэрогель обеспечил образование новой костной ткани и у стенок, и во многих местах в центре дефекта.

В целом, результаты показали, что модифицированные нанокристаллы природной целлюлозы могут служить основой эффективных аэрогельных материалов для регенерации костей. В дальнейшем исследователи планируют изучить механизмы деградации CNC аэрогелей *in vivo*.

О.Алексеева

1. A.Manakhov et al., *Appl. Surf. Sci.* **479**, 796 (2019).
2. D.A.Osorio et al., *Acta Biomaterialia* **87**, 152 (2019).

ГРАФЕН

Непростые отношения графена и воды

Взаимодействие графена с молекулами воды исследуется с момента первого получения графена на эксперименте, однако результаты до сих пор неоднозначны. С одной стороны, графен демонстрирует гидрофобное поведение, а с другой – гидрофильное. Одиночный лист графена притягивается к поверхности воды, однако процесс этот во многом зависит от способа приготовления графена, его дефектности и др. При этом экспериментальные исследования все еще достаточно затратны и сложны, поэтому многие важные результаты могут быть получены различными методами моделирования. Так, исследователи из New Jersey Institute of Technology (США) с помощью метода молекулярной динамики изучили поведение чешуек графена в воде [1]. Данное исследование подтверждает двойственную природу взаимоотношений графена и молекул воды, в котором решающими факторами являются размер чешуек графена, их расположение по отношению к поверхности воды, а также количество слоев графена, помещенных в водную среду. В работе [1] каплю воды сферической формы, содержащую около 30000 молекул воды, комбинировали с чешуйками графена разного размера. Примеры начальных структур показаны на рис. 1а. Количество графеновых плоскостей варьировали от трех до двенадцати.

Было показано, что вода выталкивает графеновые чешуйки малого размера, после чего чешуйка оказывается на поверхности сферической капли (см. рис. 1). Это довольно длитель-

ный процесс, и окончательный результат не зависит даже от того, насколько утоплена в воду чешуйка графена (см. рис. 1). При исследовании трех слоев графена было обнаружено, что наличие слоя воды между ними не мешает им активно взаимодействовать: чешуйки двигаются, стремясь к образованию многослойного графена. Это объясняется тем, что взаимодействие между чешуйками графена намного сильнее, чем между графеном и молекулами воды, хотя в основе того и другого лежит ван-дер-ваальсово взаимодействие. Процесс формирования слоистой структуры облегчается при уменьшении расстояния между слоями и при увеличении их количества. Обнаружено, что большие графеновые плоскости преобразуются в капсулы для воды.

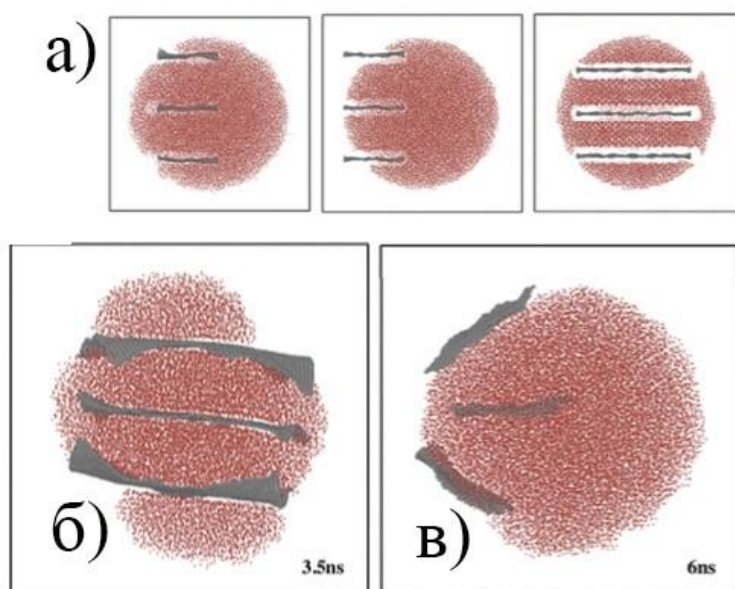


Рис. 1. а - Примеры исходных структур; б,в - пример взаимодействия листов графена разного размера с водной средой. Красным показаны молекулы воды, серым – графен.

Данная работа наглядно демонстрирует двойственность взаимоотношений воды и графена: графен выталкивается из массива воды (гидрофобность), размещаясь затем на поверхности сферической капли (гидрофильность). Полученные объяснения непростого взаимодействия между графеном и водой открывают широкие перспективы применения таких систем, например, в биомедицине, катализе, электрохимии, а также для создания газовых сенсоров.

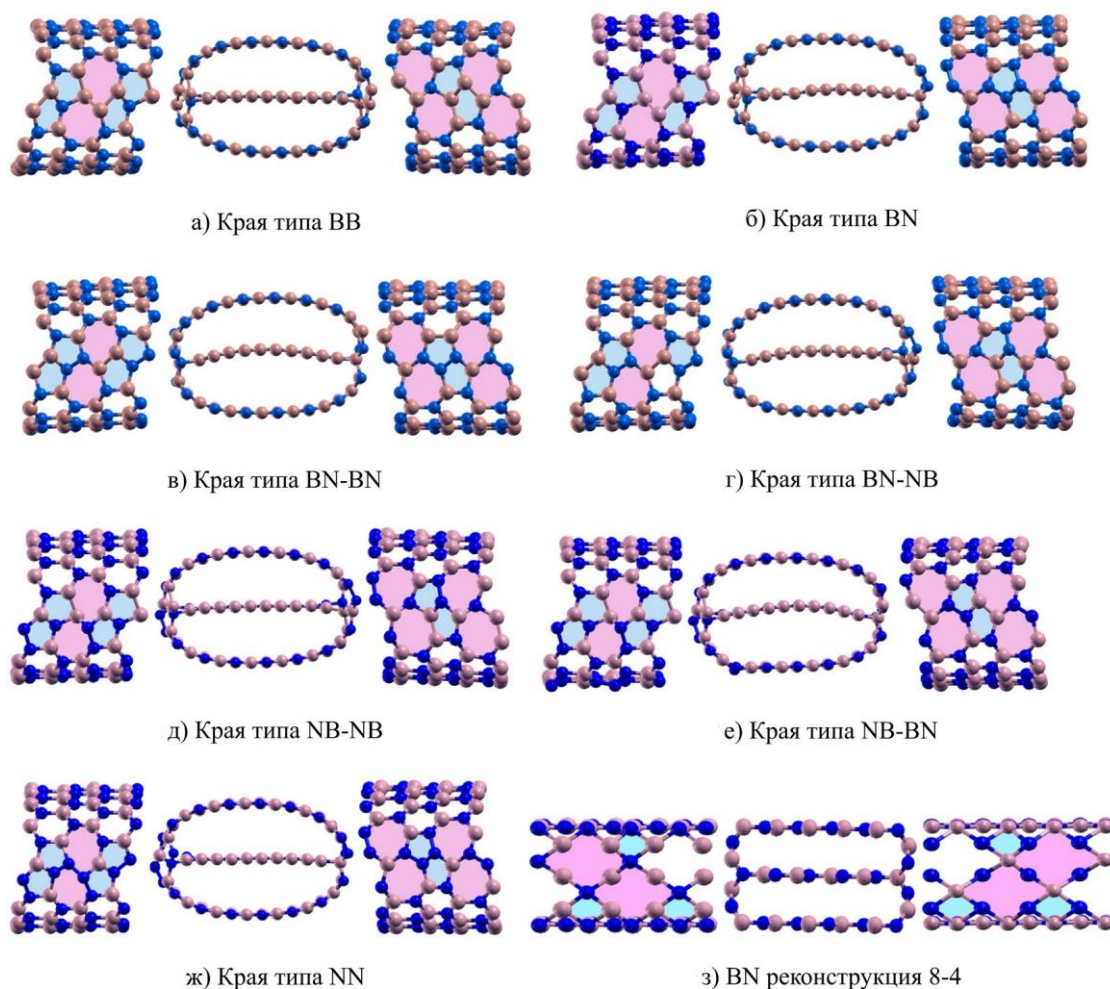
Ю.Баимова

1. P.Solanky et al., *Comput. Mater. Sci.***162**, 140 (2019).

НАНОСТРУКТУРЫ

Борнитридные наноленты с реконструированными краями

В работе [1] исследователи из нескольких бразильских университетов решили отойти от канонических 2D материалов типа графена или гексагонального нитрида бора (hBN) и рассмотрели достаточно экзотические соединения, представляющие собой три объединенных особым образом слоя hBN . Сами авторы назвали эти объекты борнитридными нанолентами с реконструированными краями. Как известно на границах таких двумерных материалов, как графен (или тот же традиционный hBN), присутствуют так называемые “висящие” связи, другими словами, у каждого краевого атома есть только два ковалентно связанных с ним соседа, а не три, как в глубине образца. Реконструкция же заключается, собственно, в замыкании краев трехслойного гексагонального нитрида бора ($tri-hBN$) с целью ликвидации этих самых “висящих” связей. Таким образом, реконструкцию можно охарактеризовать как более сложный класс пассивации, где роль допантов играют не отдельные атомы, а протяженные границы соседних слоев hBN (см. рис.). Авторы проанализировали устойчивость и электронные характеристики таких борнитридных нанолент, обладающих различной структурной реконструкцией (см. рис.). Компьютерное моделирование они проводили с помощью теории функционала плотности в программе SIESTA с различными функционалами: традиционным PBE и VDW-KBM для учета слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия. Критерием энергетической устойчивости стала величина энергии образования в расчете на атом: выше энергия образования – ниже устойчивость. Энергии отсчитывались от величины, характерной для однослойной борнитридной (10,0) нанотрубки (ее энергия образования принималась за ноль). При этом в своих оценках авторы учитывали возможные среды, в которых мог происходить рост нанолент: обогащенные азотом или бором. Полученные результаты показывают, что число различных ковалентных связей и их распределение на краях (см. рис.) существенно влияют на стабильность hBN нанолент. Так, асимметричное их распределение, когда B-B и N-N связи разнесены по разным краям нанолент (рис. б) приводит к значительной величине энергии формирования.



Атомные структуры *h*BN нанолент с различным типом реконструированных краев

Среди рассмотренных границ, сформированных с помощью пяти- и шестичленных колец, наивысшую устойчивость нанолент обеспечивают границы, содержащие наименьшее число В-В и N-N связей – по паре на каждом краю (в пределах элементарной ячейки). Взаимодействие между слоями в такой структуре приводит к энергии образования, имеющей более низкие величины, чем у борнитридной (10,0) нанотрубки или у изолированного *h*BN слоя, из чего авторы делают вывод, что реконструкция краев такого типа является предпочтительной для трехслойных нанолент. Интересно, что наноленты, состоящие из большего числа слоев (например, из четырех) с аналогичной реконструкцией границ обладают большим числом ковалентных связей на единицу длины, и, следовательно, их энергии образования выше, чем у трехслойных структур. Авторы отмечают, что обогащенная азотом или бором среда способствует образованию нанолент с избытком N или B, соответственно. Исследователи также установили, что, как правило, расчеты с использованием нелокального *ПерсТ*, 2019, том 26, выпуск 9/10

VDW-KBM функционала приводят к оценке величин энергии образования в расчете на атом на несколько десятков мэВ меньше, чем предсказывают вычисления с привычным PBE. В целом, полученные результаты указывают на то, что трехслойные *h*BN наноленты с реструктурированными краями энергетически более устойчивы, чем их углеродные аналоги. Что касается электронных характеристик, то *h*BN наноленты проявляют себя как прямозонные полупроводники с шириной диэлектрической щели от 0.5 до 2.1 эВ. Это существенно меньше, чем у привычного гексагонального нитрида бора. Анализ магнитных свойств показал, что намагниченностью *h*BN наноленты не обладают. Возможно, описанные в работе [1] наноструктуры когда-нибудь найдут свое применение в современной полупроводниковой электронике.

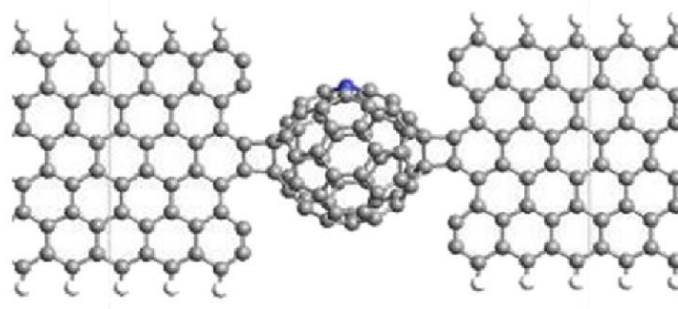
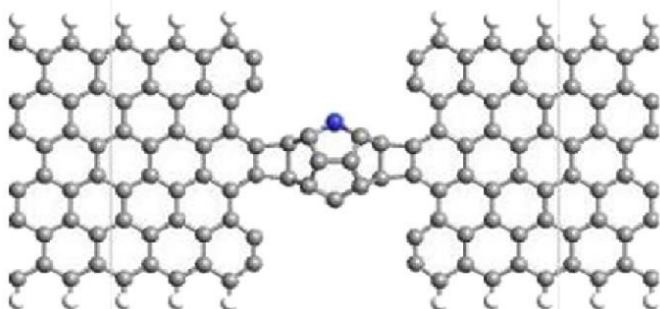
М.Маслов

1. J.A.Gonçalves et al., *Chem. Phys. Lett.* 727, 126 (2019).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Термоэлектричество и азафуллерены

В работе [1] авторы из Univ. of Guilan (Иран) проанализировали термоэлектрические характеристики допированных азотом фуллеренов (они еще известны как азафуллерены). Объектами изучения стали системы, состоящие из достаточно распространенных фуллеренов C_{20} и C_{60} , в которых один из атомов углерода замещен азотом, и графеновых нанолент типа зигзаг (см. рис.). Исследователи сначала опти-



Атомная структура систем типа графен- $C_{19}N$ -графен (слева) и графен- $C_{59}N$ -графен (справа)

После этого авторы оценили электрическую и термическую проводимости, коэффициент Зеебека (термоэдс) и добротность рассматриваемых структур в режиме линейного отклика. В результате исследователи установили, что использование азота в качестве допанта приводит к увеличению электропроводности и термоэдс. Однако присутствие азота по-разному влияет на полную термическую проводимость. Так, электронная теплопроводность увеличивается из-за появления дополнительных уровней энергии от допирования, но присутствие азота в $C_{19}N$ снижает его фононную теплопроводность по сравнению с незамещенным C_{20} , а в $C_{59}N$, напротив, вызывает ее небольшое увеличение (также по сравнению с традиционным C_{60}). Получается, что азот в фуллереновой клетке C_{20} проявляет себя сильнее, чем в C_{60} . Тем не менее, хотя его присутствие в фуллеренах влияет на их термоэлектрические характеристики неодинаково, азот, в целом, увеличивает термоэлектрическую эффективность всей системы. Кроме того, авторы установили, что $C_{19}N$ и $C_{59}N$ обладают более высокой добротностью по сравнению с незамещенными фуллеренами. В целом, полученные результаты свидетельствуют о том, что C_{60} является более подходящей

молекулой для создания на ее основе термоэлектрических устройств. Несмотря на то, что допирование C_{20} азотом увеличивает его термоэлектрическую эффективность, все равно эффективность $C_{59}N$ существенно выше. По мнению авторов, это связано с наличием дополнительных sp^2 -связей в $C_{59}N$, которые обеспечивают более сильное связывание между молекулой и графеновыми электродами. Что ж, вполне возможно, следующее поколение термоэлектрических устройств будет разработано уже с использованием азафуллеренов.

М.Маслов

1. H.Khalatbari et al., *Physica E* **108**, 372 (2019).

ВЕСТИ С КОНФЕРЕНЦИЙ

Борщ и блины как материалы в экстремальных условиях

Научное кафе – это необычный формат встреч между учеными, который подразумевает не только набор докладов, но длительное неформальное общение после выступлений за чашечкой кофе. Научные кафе проводились уже 7 раз при постоянной поддержке генерального консульства Великобритании в Екатеринбурге и Уральского отделения РАН. Последняя же встреча на тему “Материалы в экстремальных условиях”, прошедшая 12–13 марта 2019 г. в Институте физики металлов УрО РАН (ИФМ УрО РАН) была столь представительной, что организаторам даже пришлось переименовать ее в “Научный ресторан”.

Программа из 13 докладов была представлена в виде меню: гостям предлагались “закуски”, “основные блюда”, “десерты”, а также “блины” и “борщ”. В этом формате ученые из Великобритании, Германии, Японии и их российские коллеги обсуждали различные аспекты физики экстремальных состояний, причем конференц-зал УрО РАН оказался забит до отказа, желающими вкусить “научных плодов”.

Открывая российско-британскую встречу, директор ИФМ академик Николай Мушников поблагодарил Генеральное консульство Великобритании в Екатеринбурге за поддержку научного сотрудничества наших стран и предложил участникам “попробовать все блюда меню”. Председатель УрО РАН академик Валерий Чарушин напомнил собравшимся, что первое российско-британское научное кафе, посвященное проблемам органической химии, состоялось в Екатеринбурге в 2012 г., следующие прошли также в столице Урала и в Перми. Тематика их была разнообразной – космические магнитные поля, проблемы физиологии, агротехнологии, экономические вопросы.

Участников заседания приветствовал недавно приступивший к своим обязанностям новый Генеральный консул Ее Величества в Екатеринбурге Ричард Дьюэлл, выразивший уверенность, что британская сторона и в дальнейшем будет поддерживать традицию встреч ученых двух стран.

Первым “блюдом” кафе стал доклад проф. Пола Эттфилда, который возглавляет Центр изучения экстремальных состояний (Эдинбургский ун-т, Великобритания). Но прежде, чем

приступить к научной части, он рассказал об истории университета, основанного в 1583 году, одного из старейших в Великобритании. Его выпускниками были многие знаменитые ученые, в том числе Чарльз Дарвин и Джеймс Максвелл, здесь преподавал Макс Борн, университет окончили известные политические деятели, а также знаменитые писатели: Артур Конан Дойль, Роберт Стивенсон, Вальтер Скотт. Доклад проф. П. Эттфилда был посвящен синтезу новых веществ под высоким давлением. Полученные вещества, имеющие структуру двойных и “квадрупольных” перовскитов, обладают целым рядом необычных физических свойств.

Программу продолжили д.ф.-м.н. Сергей Стрельцов (ИФМ УрО РАН) с докладом об оксидах железа, теоретически предсказанных и затем обнаруженных в нижней мантии Земли, и проф. Сергей Овчинников (Ин-т физики им. Л.В. Киренского, Красноярск), рассказавший о влиянии изменения спинового состояния на свойства таких оксидов.

В качестве основных блюд были “поданы” доклады проф. Евгения Григорьянца (Эдинбургский ун-т) и чл.-корр. РАН Игоря Некрасова (Ин-т электрофизики УрО РАН). Они обсуждали одну проблему – высокотемпературную сверхпроводимость при сверхвысоких давлениях. Российский ученый выступил с теоретическим обзором, а его британский коллега представил результаты экспериментов, конечная цель которых – достижение сверхпроводимости при комнатной температуре.

На “десерт” 12 марта участникам кафе предложили три блюда. К.ф.-м.н. Сергей Скорняков (ИФМ УрО РАН) описал электронную структуру и фазовые переходы в высокотемпературных сверхпроводниках на основе железа под давлением. Д-р Алексей Белик (Национальный институт материаловедения, Цукуба, Япония), продолжая тему проф. П. Эттфилда по созданию материалов, представил обзор свойств новых химических соединений, полученных синтезом под давлением. В частности, он рассказал о недавно открытых высокотемпературных ферромагнитных изоляторах. К.ф.-м.н. Алексей Шориков (ИФМ УрО РАН) показал теоретическую фазовую диаграмму сульфида железа, который встречается в мантии Земли.

13 марта в меню научного кафе были исключительно блюда русской кухни. В номинации “блины” д.ф.-м.н. Даниил Хомский, много лет

проработавший в знаменитом теоретическом отделе ФИАН, а ныне профессор Кельнского ун-та (Германия), рассказал об общих особенностях поведения оксидов переходных металлов под давлением, в частности, о влиянии давления на переходы металл–изолятор, магнитные свойства веществ и переходы с изменением спинового состояния.

Последним блюдом стал “борщ”. В этом пункте меню д.ф.-м.н. Иван Леонов (ИФМ УрО РАН) описал поведение простых оксидов переходных металлов (NiO, MnO и др.) при сверхвысоких давлениях и температурах. Д.ф.-м.н. Владимир Антонов (Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка) представил данные о фазовых превращениях под высоким давлением в системе вода–водород, отметив, в частности, высокую вероятность расслоения флюидов воды и водорода в земной коре. Доклад к.ф.-м.н. Ильнура Саитова (Объединенный институт высоких температур РАН, Москва) был посвящен фазовой стабильности и электропроводности твердого и жидкого водорода при экстремальных воздействиях.

В завершение, подняв прощальные бокалы, а если выразиться проще, “на посошок”, британские и российские специалисты подвели итоги обсуждения проблемы поведения материалов в экстремальных условиях. Наряду с благодарностью Генеральному консульству Великобритании в Екатеринбурге было высказано пожелание в адрес расположенных в столице Урала консульств других стран – брать с британцев пример и налаживать научное сотрудничество в формате научных кафе.

Е.Понизовкина

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, Е.Понизовкина

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

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