

В этом выпуске:

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Перерождение кремния: от полупроводника к металлу

В течение прошедших десятилетий и по настоящее время кристаллический кремний служит основой современной бытовой и специальной электроники. Однако бурное развитие нанотехнологий позволяет задуматься об использовании кремния в новых формах. По мнению российских исследователей из МИФИ [1], такой формой вполне могут стать полипризмы, которые в перспективе способны качественно улучшить компонентную базу различных электронных устройств. Кремниевые полипризмы или полисилапризмы представляют собой уложенные слоями дегидрогенизированные молекулы циклосиланов (по сути, незамещенные кремниевые кольца, рис. 1). При достаточно больших длинах полисилапризмы можно рассматривать как аналоги кремниевых одностенных нанотрубок с чрезвычайно малым поперечным сечением в виде правильного многоугольника. Таким образом, получается, что каждый атом кремния в полисилапризме четырежды координирован, как и в кристаллическом кремнии с решеткой алмазного типа (рис. 1).

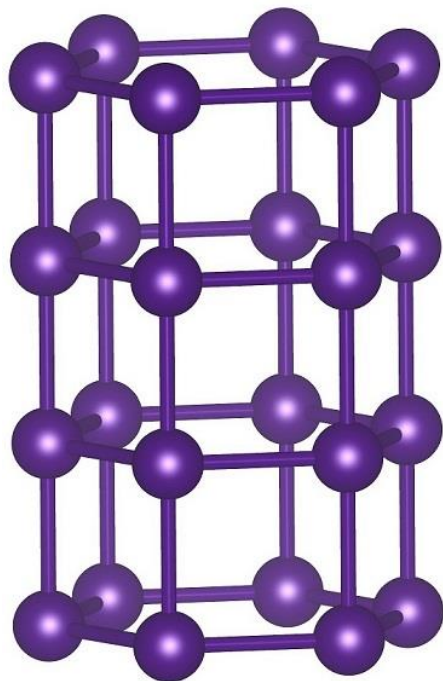


Рис. 1. Фрагмент кремниевого полипризма, в сечении которого находится правильный шестиугольник Si_6 , состоящий из четырех ковалентно связанных колец.

С помощью теории функционала плотности авторы [1] проанализировали геометрические, электронные, энергетические и некоторые механические характеристики этого класса низкоразмерных материалов. В своих исследованиях они использовали два подхода. Для конечных полисилапризм (до десяти слоев), в сечении которых расположены правильные пяти, шести, семи и восьмиугольники, авторы оценили термодинамическую устойчивость и химическую реакционную способность

И далее ...

- 3 Морская губка – основа для создания новых наноструктурных композитов

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 5 Нитрид-борные аналоги углеродных колец

ДЛЯ ПРАЗДНОГО УМА

- 7 Лучшие научные сюжеты года по версии APS

с помощью анализа граничных молекулярных орбиталей и с помощью квантово-механических дескрипторов, таких как химический потенциал, электроотрицательность, химические жесткость и мягкость, индекс электрофильности. В этом случае использовали гибридные функционалы PBE0 и B3LYP вместе с базисами Попла 6-311G(d,p) и Даннинга aug-сс-rVDZ, а расчеты выполняли с использованием графических процессоров в программе TeraChem. Альтернативным подходом стало компьютерное моделирование формально бесконечных систем с использованием периодических граничных условий. В этом случае авторы проводили расчеты в программе Quantum Espresso с использованием функционала PBE. Им удалось получить таким образом электронную зонную структуру и плотность состояний, а также коэффициенты пропускания электронов в рамках формализма Ландауэра-Буттикера. Прежде всего авторы убедились в увеличении термодинамической устойчивости полисилапризматов с ростом их эффективной длины, что следует из соответствующего анализа энер-

гий связи. Кроме того, для конечных кремниевых призматов они установили, что величина HOMO-LUMO щели существенно падает с увеличением длины, что свидетельствует о возможности обеспечивать электронную проводимость без какого-либо допирования. Чтобы глубже разобраться в уникальных электронных свойствах такого четырехжды координированного кремния авторы проанализировали зонную структуру и плотность электронных состояний этих квазиодномерных систем. В результате они установили, что незамещенный кремний в форме полисилапризматов способен проявлять свойства, качественно отличающиеся от свойств объемного кристаллического кремния. Так, они могут быть классифицированы как металлы, что следует из отсутствия характерной щели в плотности состояний и зонной структуре, свойственной для классических полупроводников. При этом металлическая природа остается устойчивой к механическим воздействиям, а именно, к растяжению и сжатию полисилапризматов вдоль главной оси (рис. 2).

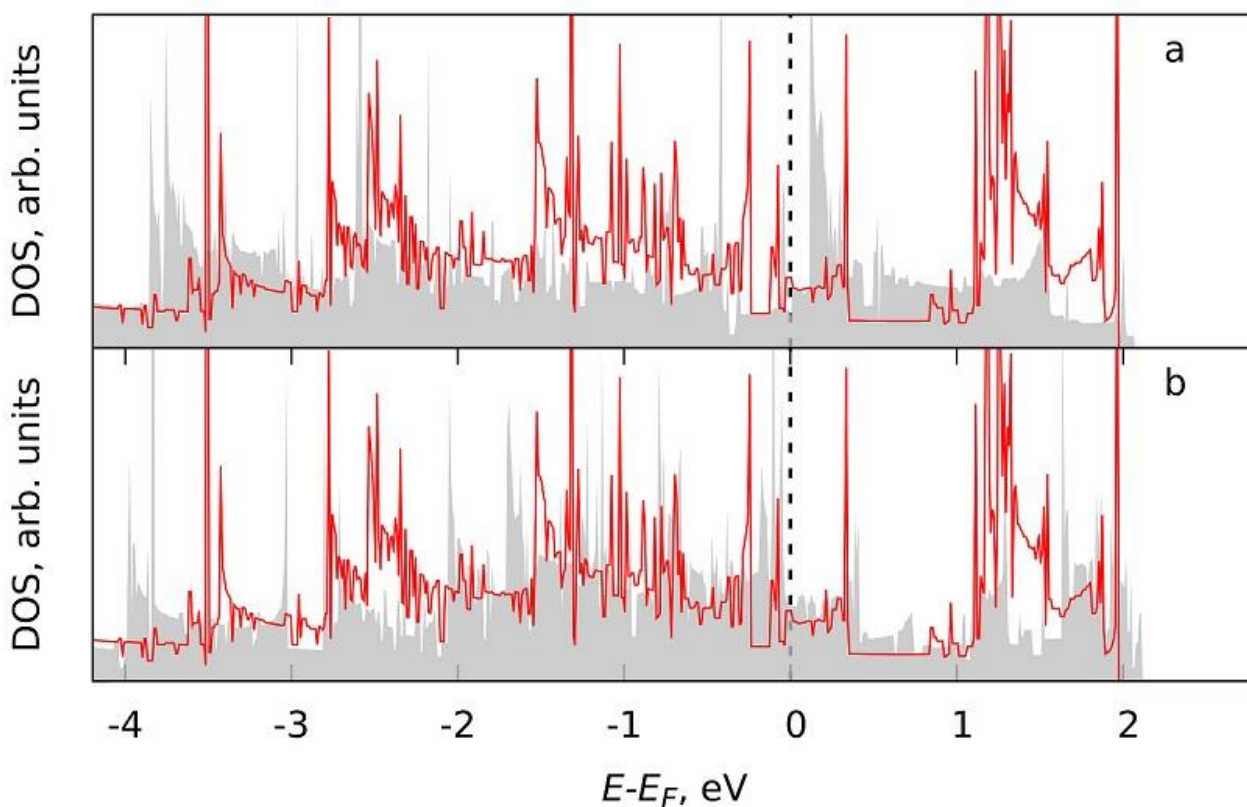


Рис. 2. Плотности электронных состояний кремниевого полипризмата, в сечении которого находится правильный восьмиугольник Si_8 , при десятипроцентном растяжении (a) и сжатии (b). Красная линия соответствует недеформированному полисилапризмату.

К слову, оценки модуля Юнга для них составили 110–200 ГПа в зависимости от эффективного диаметра системы, что сравнимо с некото-

рыми металлами и сталями, но проигрывает классическим углеродным нанотрубкам. Известно, что модуль Юнга последних может

достигать по некоторым данным ~1 ТПа. Подчеркивая уникальность электронных, механических и химических свойств полисилапризматов, авторы приходят к выводу, что они могут оказаться полезными в различных областях науки и техники, таких как наноэлектроника, биологические или медицинские приложения, измерительное оборудование, энергетика. Тем не менее, множество вопросов пока остается нерешенными, в том числе определение температурных режимов работы структур на основе кремниевых полипризматов, их кинетической устойчивости, токсичности и т.д. Авторы рассчитывают, что их исследование станет отправной точкой для дальнейшего развития теоретической и экспериментальной физикохимии полисилапризматов.

I. K.P.Katin et. al., *Computational Materials Science* **174**, 109480 (2020).

Морская губка – основа для создания новых наноструктурных композитов

Морские губки – древнейшие многоклеточные животные. Считается, что они существовали почти 600 миллионов лет назад (были обнаружены хорошо сохранившиеся ископаемые остатки, которым около 580 миллионов лет). Губки неподвижны, основание их тела прочно прикреплено к субстрату. Форма тела губок разнообразна, а размер может достигать 3 метров в длину. Две морские губки – конская губка *Hippospongia communis* и туалетная губка *Spongia officinalis* – имеют мягкие скелеты, основой которых является фибриллярный белок спонгин, очень похожий на коллаген животных. Еще задолго до нашей эры люди использовали такие губки, точнее, их скелеты, в качестве средств гигиены (в своих поэмах об этом упоминал Гомер). Известной христианской реликвией является Губка, которой по свидетельству Евангелия от Иоанна смочили губы распятого Христа. В наше время губки в основном используют в гигиенических и косметических целях, но они находят и другое применение, например, в медицине (морские губки выделяют много фармакологически активных веществ с антибактериальным, противогрибковым, противоопухолевым и др. действием). Поскольку хищнический промысел привел к значительному сокращению популяции морских губок, во многих странах были организованы морские фермы для их выращивания.

Кроме практического применения губки важны и как модели для разработки биомиметических материалов, и даже могут быть непосредственно использованы для получения новых материалов. Большой коллектив авторов из лабораторий Европы и США, включая российских исследователей из Санкт-Петербурга, Томска, Сыктывкара, недавно представил результаты создания из губки *Hippospongia communis* нового наноструктурного композита с отличными каталитическими свойствами [1].

Волокнистый спонгин, основной компонент скелета губки, имеет уникальную иерархическую структуру. Волокна толщиной ~ 100 мкм состоят из нановолокон, объединенных в сложные пористые 3D сети. Исследователи предположили, что при высоких температурах спонгин можно превратить в углерод без потери формы и структурной целостности, без снижения удельной поверхности. Эксперименты проводили со скелетом губки *H. communis* из Средиземного моря (рис. 1). Скелет получили, используя стандартную процедуру сушки и очистки губки.



Рис. 1. Культивируемые *H. communis* – уникальный источник 3D каркасов из спонгина диаметром до 70 см [1].

Очищенные образцы скелетов карбонизовали при нагреве до 1200°C в токе аргона (рис. 2). Волокнистая 3D морфология сохранилась, несмотря на 70% уменьшение общего объема (рис. 2А,В). При этом плотность материала выросла с 0,03 до 0,11 г/см³, а удельная поверхность – с 3,45 до 425 м²/г благодаря образованию мезопористых поверхностей (рис. 2Н,И). Карбонизованный спонгин получился очень прочным, и исследователи даже смогли нарезать (точнее, напилить пилой по металлу) пластины толщиной 2 мм (рис. 2С). При карбонизации других природных биоматериалов образуются хрупкие каркасы, и их можно использовать только в виде порошков.

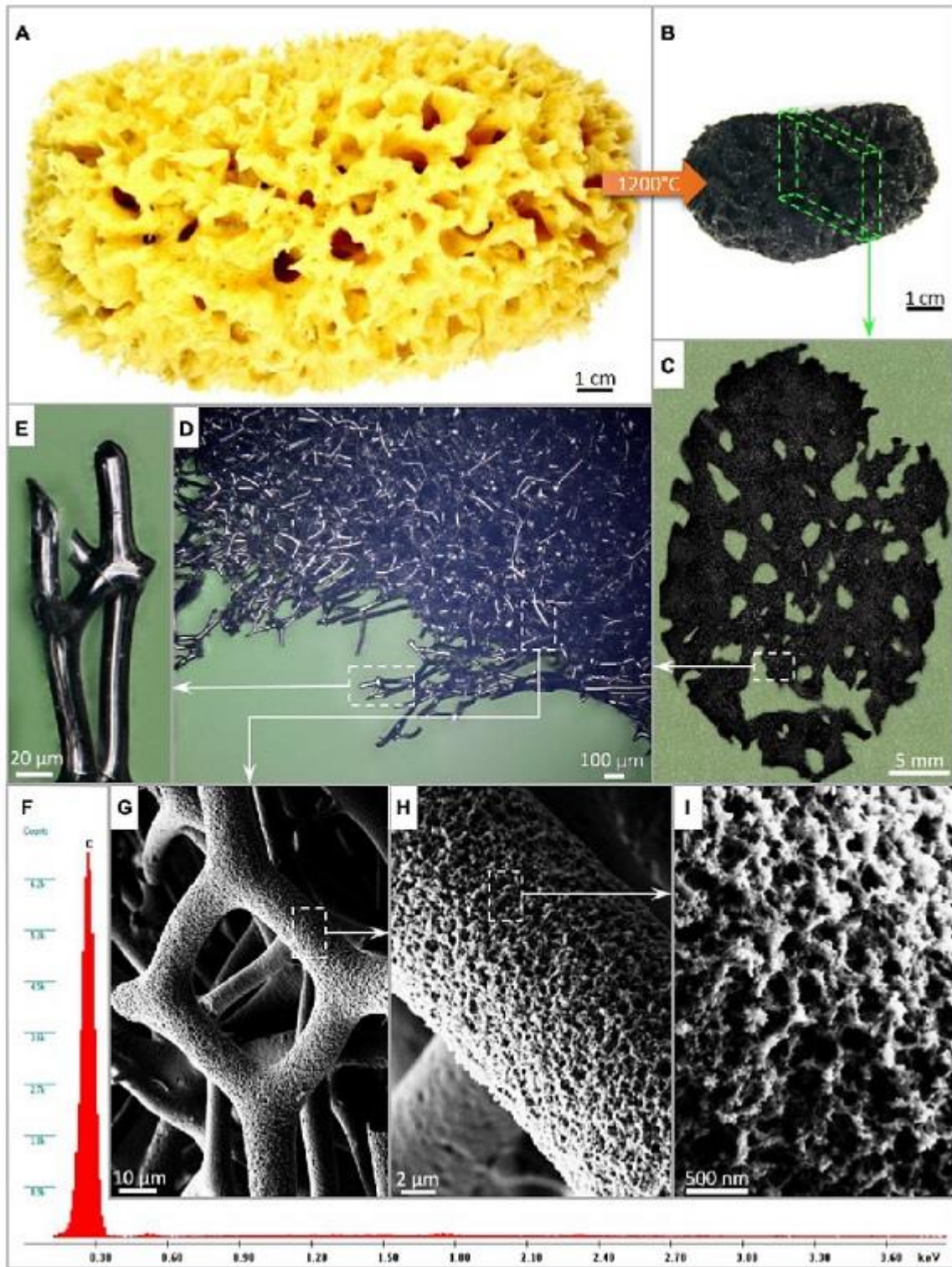


Рис. 2. Трансформация спонгина в карбонизованную 3D структуру. Органический скелет после очистки (A). Морфология скелета сохраняется после карбонизации, несмотря на уменьшение объема на 70% (B). Карбонизованный каркас можно нарезать на пластины толщиной 2 мм (B,C). Стереомикроскопические (D,E) и SEM (G,H) изображения карбонизованного спонгина подтверждают сохранение иерархической структуры, типичной для губки. Поверхность волокон становится более развитой (H) благодаря образованию нанопор (I). EDX анализ подтверждает карбонизацию (F).

В целом, углеродная губка по форме и уникальной микроархитектуре похожа на оригинальный спонгиновый каркас. Исследования с помощью электронной микроскопии (включая HRTEM), рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии, XPS и других методов по-

казали, что карбонизованный спонгин представляет собой турбостратный графит. В отличие от идеального графита слои в такой структуре развернуты вокруг вертикальной оси на некоторый угол. Авторы [1] подчеркивают, что образование именно турбостратного графита

чрезвычайно важно для того, чтобы сохранилась наноструктура, характерная для фибриллярных коллагенов (к семейству которых относятся и спонгин) – тройная спираль из трех полипептидных цепей, каждая из которых закручена в спираль. Тройные спирали объединяются и образуют фибриллы, из которых и состоят волокна коллагена.

Используя электропроводность углеродной губки авторы [1] методом электрохимического осаждения в течение 30 с наносили на нее медное покрытие (рис. 3). Форма и микроархитектура карбонизованной губки при этом сохранялась.

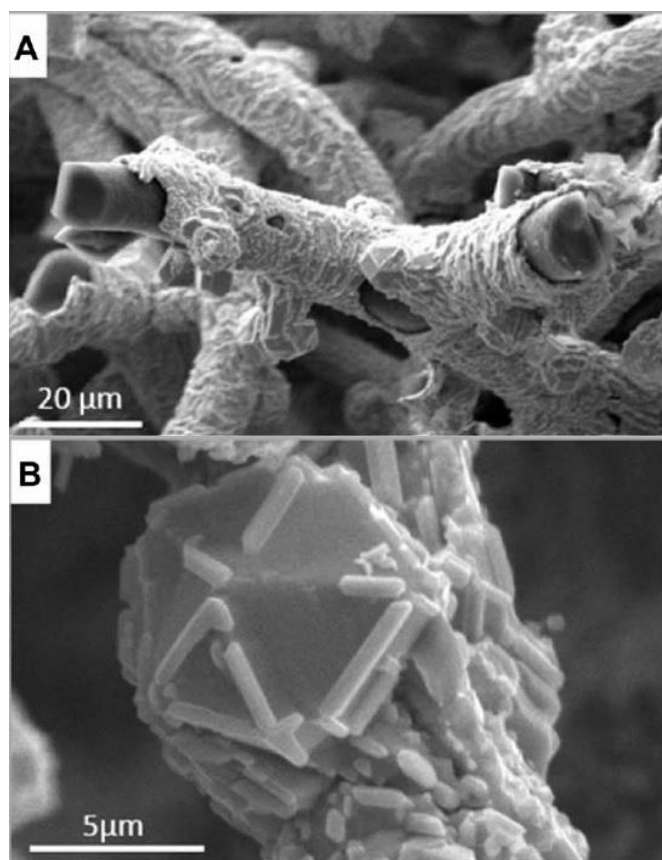


Рис. 3. SEM изображения 3D карбонизованного спонгина после нанесения медного покрытия. Металлизированный каркас был специально сломан, чтобы показать расположение углеродных микроволокон (А). На поверхности микрокристаллического слоя толщиной 3 мкм хорошо видны отдельные кристаллы (В).

Наличие Cu-содержащих фаз (Cu/Cu₂O) подтвердили данные XPS, XAS и рамановской спектроскопии. Удельная поверхность нового композита оказалась равной 83 м²/г. Материал проявил высокую каталитическую активность в реакциях восстановления 4-нитрофенола

(4 НФ) как в пресной, так и в морской воде. Токсичное вещество 4 НФ широко используется при производстве фармацевтических средств, красителей, пестицидов и является сильнейшим загрязнителем воды, особенно морской. Новый композитный материал оказался не только активным, но стабильным и возобновляемым катализатором. Еще одно важное для носителя катализаторов свойство, которым обладает модифицированный спонгин, – способность проводить тепло. В гетерогенном катализе это необходимо, чтобы избежать локальных перегревов катализатора и обеспечить быстрый подвод и отвод тепла при различных экзо- и эндотермических реакциях. Возможно, в будущем такие катализаторы помогут решить проблемы изменения климата путем гидрирования CO₂. А пока вернемся к живым губкам. Опасность для них представляет не только хищническая добыча в коммерческих целях, но и загрязнение мирового океана, особенно прибрежных вод. Теперь губки (конечно, с участием ученых) сами помогут себе – катализаторы из их скелетов будут очищать морскую воду...

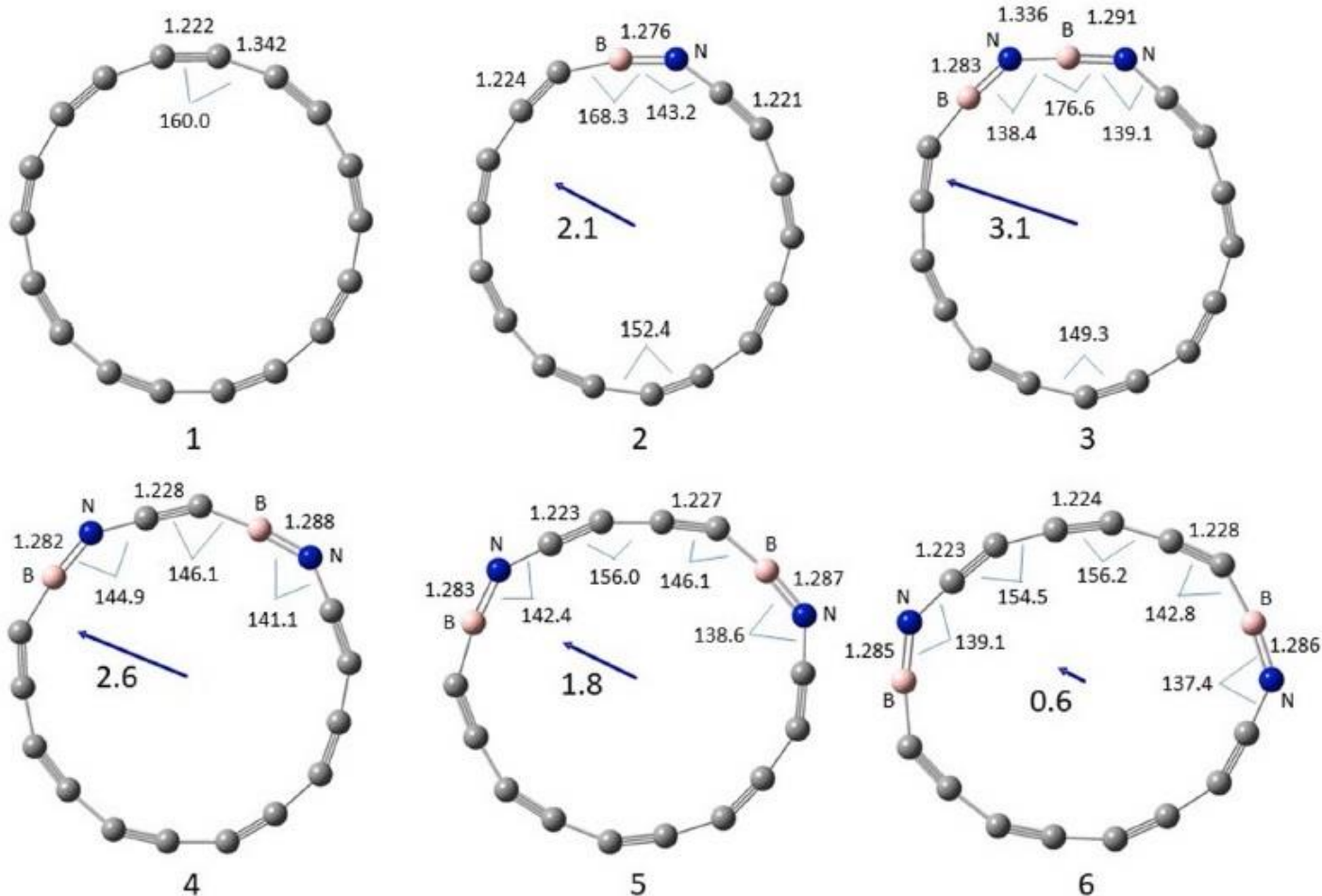
О.Алексеева

I. I. Petrenko et al., Sci. Adv. 5, No. 10, EAAX2805 (2019).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Нитрид-борные аналоги углеродных колец

Исследователи из Tohoku Univ. (Япония) [1] теоретически проанализировали молекулярную структуру и электронные характеристики нитрид-борных (BN) аналогов углеродных колец C₁₈, полученных посредством простого замещения одного или нескольких атомных фрагментов кольца C–C на B–N (см. рис.). Компьютерное моделирование этих объектов авторы выполняли в программном пакете Gaussian методами теории функционала плотности с функционалом CAM-B3LYP и различными базисными наборами: 6-311G(d), 6-311+G(d), Def2-TZVP и cc-pVTZ. Геометрическую оптимизацию выполняли без ограничений на симметрию, а конфигурации соответствующего локального или глобального энергетического минимума подтверждали последующими расчетами частотных спектров на том же уровне теории.



Атомная структура колец C_{18} (1), $(BN)C_{16}$ (2) и циклоизомеров $(BN)_2C_{14}$ (3–6). Длины связей приведены в ангстремах, валентные углы – в градусах, дипольные моменты в Дебаях.

В итоге исследователи получили молекулярную структуру девятнадцати BN содержащих колец и рассчитали их относительную устойчивость, энергии граничных орбиталей и распределение электронного заряда в системе. Авторы заметили, что замена одной, двух, трех или шести связей C–C в исходном C_{18} соответствующим количеством B–N в целом сохраняет его кольцевую замкнутую форму, однако небольшие структурные деформации все же присутствуют. Из девятнадцати исследованных систем все, за исключением пяти, являются полярными молекулами с величиной электрического дипольного момента от 0.6 до 5.7 Д. При этом векторы дипольного момента находятся в плоскости кольца (см. рис.). Авторы рассчитывают, что кольца с низкой симметрией, содержащие BN-группы окажутся оптически активными системами. Интересно, что полностью замещенный неорганический аналог C_{18} кольцо B_9N_9 представляет из себя практически правильный девятиугольник со сторонами типа N-B-N, обладающий D_{9h} симметрией.

НОМО-LUMO щель у такой системы на 3.33 эВ шире, чем у чисто углеродного C_{18} (9.04 против 5.71 эВ), что может свидетельствовать о ее более высокой кинетической устойчивости. По мнению авторов, синтез неорганического полностью нитрид-борного кольца представляет интересную задачу, при этом этот уникальный объект сможет найти свое применение в практической супрамолекулярной химии.

М. Маслов

I. F. Pichierri, Chem. Phys. Lett. 738, 136860 (2020).

ДЛЯ ПРАЗДНОГО УМА

Лучшие научные сюжеты года по версии APS

В редакции электронного журнала *Physics* Американского физического общества, есть традиция: каждый год во второй половине декабря они составляют подборку наиболее запомнившихся научных новостей года (разумеется, тех, что опубликованы в журналах Общества). Этот месяц не стал исключением, вниманию читателей *ПерсТа* представляем сюжеты 2019 года [1].



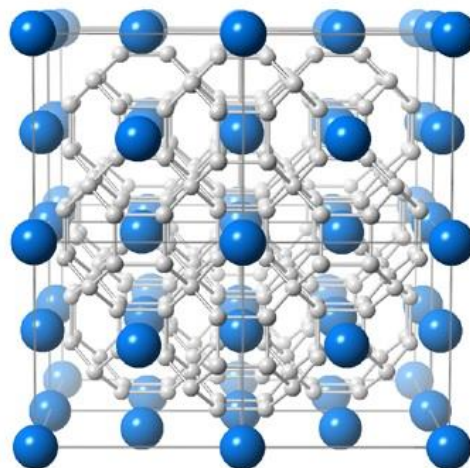
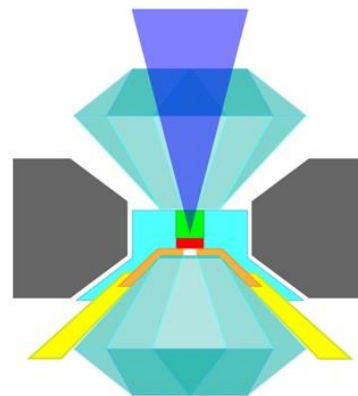
Коллаж из “научных хитов” года [1]

Сверхпроводимость ставит новый температурный рекорд

“Наше северное лето, карикатура южных зим...”

А.С. Пушкин

Список физических новостей 2019 года по праву возглавило сообщение двух независимо работающих групп – из George Washington Univ. (США) [2] и Max-Planck-Inst. für Chemie (Германия) [3] о наблюдении сверхпроводимости в гидрате лантана LaH_{10} при 260К. Это число уже неплохо смотрится и в шкале Цельсия – минус 13°C, что соответствует средней температуре полярной ночи в Арктике, а некогда обычной и для русской зимы (теперь же наши лето и зима словно сговорились пародировать друг друга). Впрочем, условия, при которых наблюдается сверхпроводимость (давление в несколько миллионов атмосфер) еще трудно назвать нормальными. Требуемые величины (180 ГПа) достигаются с использованием ячеек с алмазными наковальнями.



В этой истории примечательно то, что в отличие от предыдущих прорывов в исследовании сверхпроводимости, открытие в этот раз было не столь уж непредсказуемым: направление поисков было задано еще в 1968 году Нейлом Ашкрофтом, указавшим, что согласно теории БКШ, свойствами высокотемпературного сверхпроводника должен обладать металлический водород, а также соединения с большим содержанием водорода. С 2017 года шел уже целенаправленный поиск сверхпроводимости среди редкоземельных гидридов [4], увенчавшийся успехом в этом году.

Звук переносит массу?

“Но есть ли что-либо весомее слов?” О.Уайлд

Слово может быть весомым, не только в метафорическом, но и в буквальном физическом смысле, если оно произнесено. Большинство физиков полагает, что звуковые колебания, хотя и переносят энергию, не сопровождаются переносом массы (если пренебречь той массой, которая получается из формулы $E=mc^2$). Однако, как утверждают ученые из Center for Theoretical Physics, Columbia Univ. (США) [5], эта уверенность основана на том, что в большинстве случаев колебания рассматриваются в линейном приближении. При учете нелинейных

эффектов переносимая масса отлична от нуля, и составляет для звукового импульса 1 Вт длительностью 1 секунда, распространяющегося в воде, вполне весомые 0,1 мг.

В принципе, идея о том, что нелинейные волны могут переносить массу, не является открытием (достаточно вспомнить морские волны у берега), но авторы [5], пришедшие из физики высоких энергий, взглянули на проблему под несколько непривычным углом зрения. Например, применяя принцип эквивалентности масс, они обращают внимание на то, что фононы должны быть подвержены действию гравитационного поля. И что всего чудеснее, и во что труднее всего поверить: эта масса должна быть отрицательной, т.е. фононы “всплывают” под действием силы тяжести!

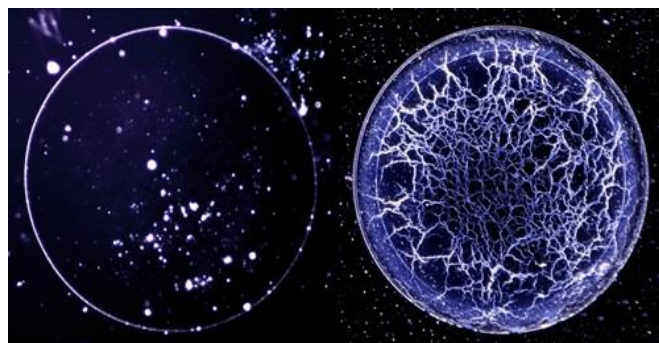
Всяко-разно

Среди сюжетов из области физики конденсированного состояния еще следует упомянуть о наблюдении сверхтекучего твердотельного состояния в бозе-кондесате атомов с большим спином, о том, что использование сжатых состояний света в проекте LIGO позволит детектировать в полтора раза больше источников гравитационных волн, а также о том, что нейтрино “похудело” в два раза: верхняя оценка его массы теперь составляет 1.1 эВ. В число сюжетов года попала и физическая “теория жизни” в настоящее время существующая скорее, как предчувствие, нежели как целостная концепция [6].

Американский журнал, пусть даже и физический, не мог проигнорировать и доминирующие на Западе общественные тенденции, и поэтому отметился социологическим исследованием в стиле #MeToo среди студенток-физиков: количество респонденток, посчитавших себя пострадавшими в университете от пресловутого “harassment” составило 75%.

Более позитивным сюжетом стали кулинарные этюды на тему вязкости: о том, как по науке испечь правильный блин [7] и как отличить шотландский виски (whisky) от американского (whiskey), не подсчитывая количество букв на этикетке [8]. Оказывается, американский виски, в отличие от шотландского, при разбавлении и последующем высыхании оставляет характерный сетчатый рисунок. Как полагают авторы [8] это связано с различными условиями созревания: сетчатый рисунок образован веществами, появляющимися за счет взаимодействия

“whiskey” со стенками дубовой бочки из свежей древесины, в то время как шотландский “whisky” хранится в старых бочках (см. рис., справа).



В заключение снова о традициях: как виски (whisky), так и блинчики (crêpes) скрашивают хмурые зимние деньки британцам и бретонцам по обе стороны пролива. Пожелаем читателям нескучных зимних каникул, чтобы им не пришлось прибегать к заморским рецептам!

А.Пятаков

1. *Physics* **12**, 145
<https://physics.aps.org/articles/v12/145>
2. *M.Somayazulu et al., Phys. Rev. Lett.* **122**, 027001 (2019).
3. *A.P.Drozдов et al., arXiv:1812.01561.*
4. *F.Peng et al., Phys. Rev. Lett.* **119**, 107001 (2017).
5. *A.Esposito, R.Krichevsky, and A.Nicolis, Phys. Rev. Lett.* **122**, 084501 (2019).
6. *K.Wright, Physics* **12**, 2 (2019).
7. *E.Boujo and M.Sellier, Phys. Rev. Fluids* **4**, 064802 (2019).
8. *S.J.Williams, Phys. Rev. Fluids* **4**, 100511 (2019).

Дорогие наши читатели!

*Поздравляем вас и ваших близких
с наступающими Новым годом и
Рождеством!*

*Заснеженной ночью
в таинственный час
Приходит чудес исполнение,
И кто-то готовит
сюрпризы для нас
И дарит мечты воплощенье.
Когда бьют куранты
в двенадцатый раз,
Год Новый в окошко стучится...
Подумай о главном,
что хочешь сейчас,
И верь – это точно случится!*



Редакция и авторы ПерсТа

Экспресс-буллетень ПерсТ издается совместной информационной группой
ИФТТ РАН и НИЦ «Курчатowski институт»

Главный редактор: И.Чугуева, e-mail: ichugueva@yandex.ru

Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин

В подготовке выпуска принимали участие О.Алексеева, М.Маслов, А.Пятаков

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

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