

ISSN: 2782-5515

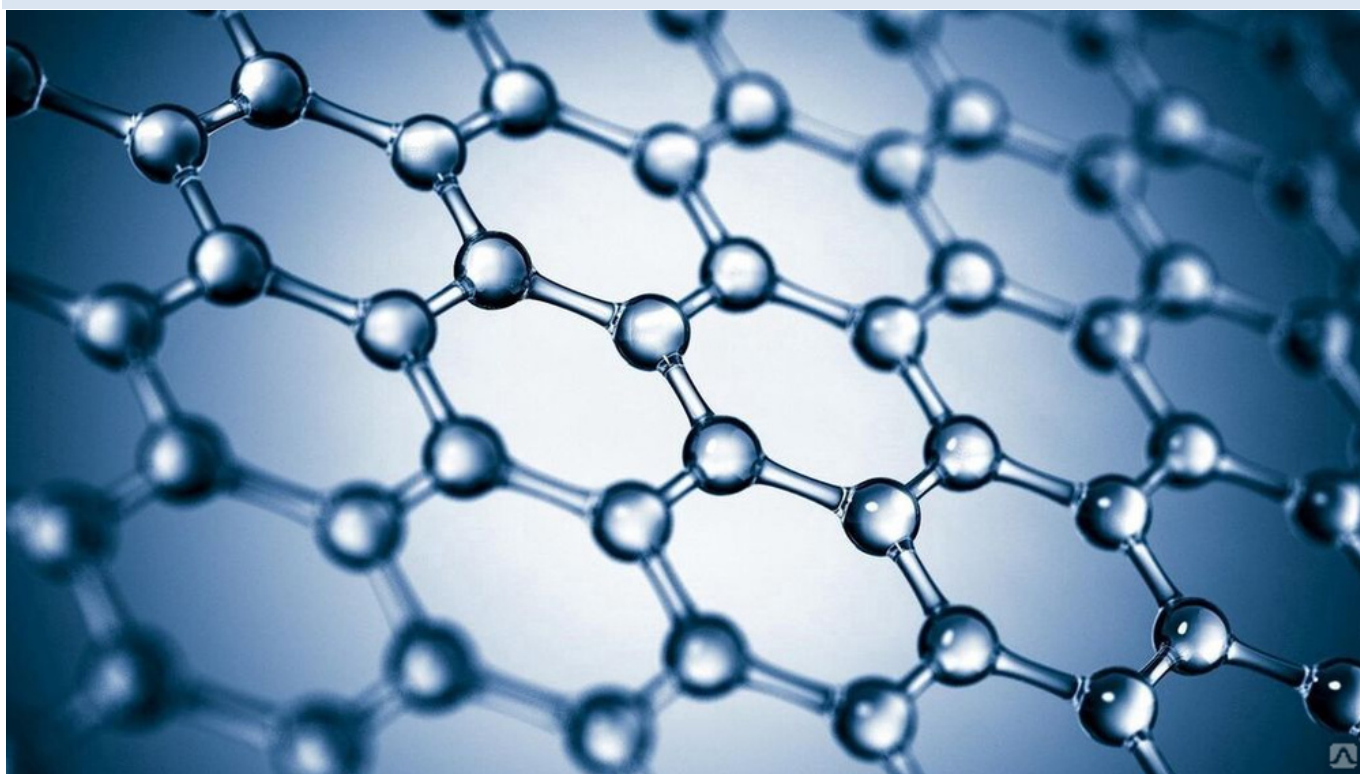


# Перст

Информационный бюллетень  
перспективные технологии  
наноструктуры сверхпроводники фуллерены

Том 29, выпуск 4

апрель 2022 г.



Графен

Черноголовка

В этом выпуске:

## ФОТОНИКА

### *Насадка на фотокамеру из метаматериала как компактный поляриметр*

Исследование объектов и процессов с помощью поляризованных световых лучей на сегодняшний день актуально и востребовано. Неудивительно, что усилия большого числа исследователей сконцентрированы на создании недорогих, компактных и высокоэффективных поляроидов. Однако, чтобы исследовать полное состояние поляризации света, с учетом эллиптичности, обычно необходимы громоздкие приборы с наличием движущихся частей для вращения плоскости поляризации или переключения разных поляроидов.

В недавней работе [1], опубликованной в открытом доступе, международная команда исследователей предложила прототип компактного устройства, которое может присоединяться к обычной фотокамере и давать одновременное изображение всех состояний поляризации света.

Компактный поляриметр представляет собой метаматериал - двумерную дифракционную решетку из субволновых столбиков оксида титана. В зависимости от состояния поляризации света метаматериал направляет свет под разными углами, и можно рассчитать геометрические параметры решетки так, чтобы разные компоненты вектора Стокса (вектора, описывающего состояние поляризации) полностью переходили в разные порядки дифракции. В рассматриваемой работе рассчитана схема, когда часть неполяризованного света идет в нулевой порядок дифракции, а в первый и минус первый порядки дифрагируют лучи, соответствующие четырем компонентам вектора Стокса. Поскольку линзы оптической системы имеют aberrации, необходимо подбирать расстояние от решетки до объектива и размер диафрагмы, чтобы достичь максимального контраста и увидеть максимально возможное поле со всеми поляризациями.

Таким образом, при оптимальном подборе параметров камера с “насадкой” из метаматериала в одном снимке может дать информацию о состоянии поляризации света на двумерной картине. Подобного рода устройства могут найти применение в космических исследованиях, где отсутствие движущихся частей является ключевым фактором, а также при исследовании быстропротекающих процессов, в которых нет времени “крутить ручку поляроида”.

И далее ...

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

3 Напечатанные на принтере композиты из нанокристаллов целлюлозы и эпоксидной смолы по прочности подобны перламутру

4 Дилемма “поле или частота” в магнитной гипертермии

6 Коллоидный аптасенсор на основе SERS для определения коронавируса SARS-CoV-2

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

8 Украшение из иттрия сберегает водород

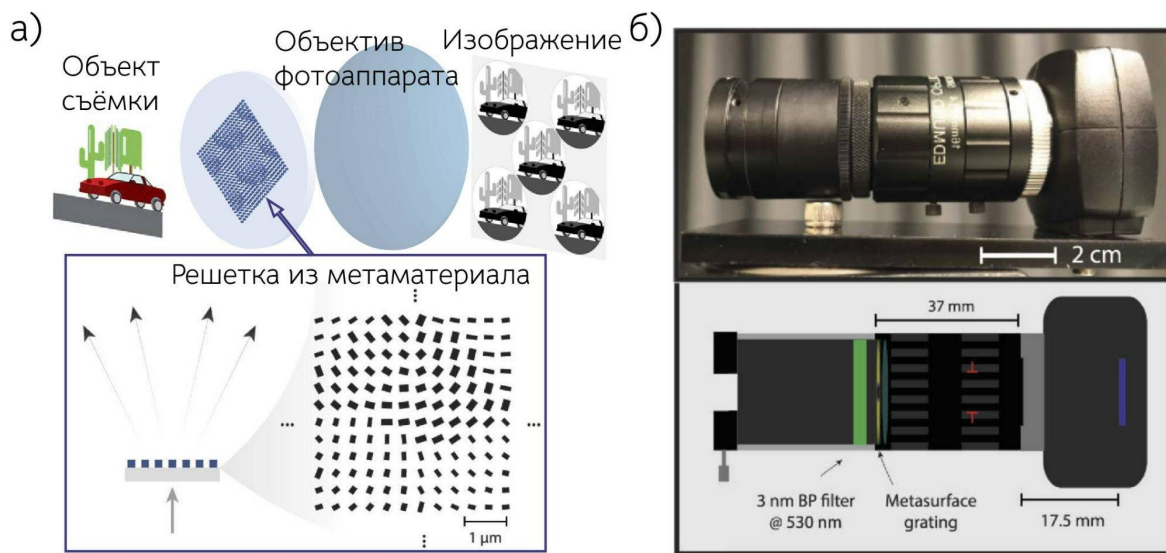


Рис. 1. а - Принципиальная схема поляризационной камеры с решеткой из метаматериала; б – фотография и схема реализованного прибора

З. Пятакова

*I. N.A. Rubin et al., Opt. Express 30, 9389 (2022).*

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

### *Напечатанные на принтере композиты из нанокристаллов целлюлозы и эпоксидной смолы по прочности подобны перламутру*

Нанокристаллы целлюлозы (CNC), получаемые из природной целлюлозы, обладают исключительными механическими, термическими, физико-химическими свойствами, гибкостью, малой плотностью, высокой пористостью, и к тому же биоразлагаемостью. Неудивительно, что их используют в различных композитных материалах. В обзоре [1] рассмотрены способы получения комбинаций из CNC и наночастиц металлов, оксидов, углеродных наноматериалов. Такие наногибриды могут быть эффективно использованы в устройствах для энергетики (например, в солнечных батареях, аккумуляторах) и биомедицины, для очистки воды и др. Добавление нанокристаллов целлюлозы значительно улучшает термостабильность и механические свойства полимеров. К сожалению, при получении таких материалов быстро происходит гелеобразование, и удается создать только композиты с незначительной долей CNC в полимерной матрице. Недавно ученые из США и Франции сообщили о создании композитов из полимеров и CNC, в которых содержание

нанокристаллов целлюлозы превышает 50 масс. % [2]. Структура этих материалов напоминает перламутр. Как известно, этот внутренний слой раковин состоит из “кирпичиков” – пластинок  $\text{CaCO}_3$ , образующих параллельные слои. Промежутки заполнены органической матрицей. Раковины в 3000 раз прочнее своего основного компонента  $\text{CaCO}_3$ . Структура обеспечивает достаточную прочность и связанность отдельных пластинок. В то же время возникающая трещина не может пройти сквозь пластинки, а вынуждена огибать их, что повышает ударную вязкость. Изучение иерархической структуры перламутра уже позволило разработать ударопрочные керамику и стекла, композитные полимерные пленки и различные покрытия (см., например, ПерсТ [3]). Для создания “перламутра” из CNC и эпоксидной смолы авторы [2] использовали струйный 3D принтер, снабженный пневматическим экструдером (рис. 1). Исходный гель состоял из эпоксидной смолы и нанокристаллов целлюлозы, объединенных в кластеры водородными связями. Гель выдавливали из экструдера и наносили слоями толщиной 0.5 мм. После печати проводили термическое отверждение. Для сравнения был сделан образец из геля с добавкой фотоинициатора. Этот образец после печати сначала подвергали УФ отверждению, а уже затем термическому. Толщина образцов после сушки и отверждения составила 1 мм. Для создания 2.5 см<sup>3</sup> образца потребовалось 12 мл геля.

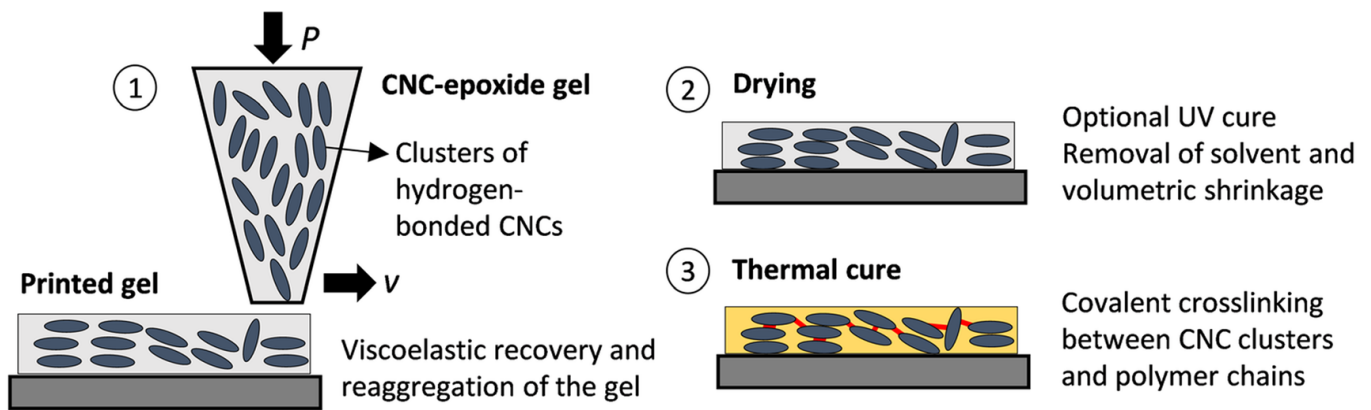


Рис. 1. Схема получения композитов из CNC и эпоксидной смолы. Исходный гель состоит из эпоксидной смолы и нанокристаллов целлюлозы, объединенных в кластеры благодаря водородным связям. Гель выдавливается из экструдера и печатается слоями. При экструзии водородные связи частично разрушаются. После печатания гель высушивают и проводят термоотверждение; образуются ковалентные сшивки между кластерами CNC и полимерными цепочками и формируется плотный композит.

При печати кластеры частично разрушаются из-за разрыва водородных связей между нанокристаллами. Происходит перегруппировка кластеров с образованием ковалентных сшивок между ними и полимерными цепочками. Формируются зерна размером меньше 100 нм (рис. 2). Для образца с дополнительным УФ отверждением размер зерна больше, ~ 200 нм. Размер зерна играет ключевую роль. Извилистые дорожки, образованные границами мелких зерен, как и в природном перламутре, не дают распространяться трещинам.

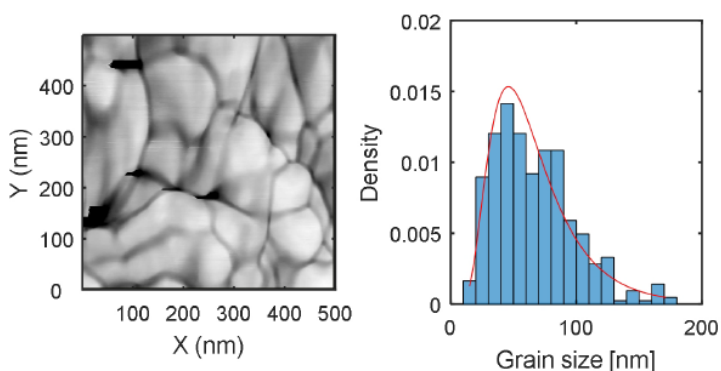


Рис. 2. AFM изображение участка термоотвержденного образца и распределение зерен по размерам.

Оптимальные механические свойства показал композит с 63 масс.% CNC, полученный при термическом отверждении без УФ облучения. Твердость составила 0.66 ГПа, трещиностойкость  $5.2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Эти и другие механические характеристики существенно лучше, чем у многих технических полимеров и сравнимы с характеристиками перламутра или клеточных стенок древесины.

О. Алексеева

1. E.Lizundia et al., *Progr. Mater. Sci.* **112**, 100668 (2020).
2. A.Rao et al., *Cellulose* **29**, 2387 (2022).
3. [ПерсТ 25, вып. 5/6, с. 2 \(2018\).](#)

### Дилемма “поле или частота” в магнитной гипертермии

Магнитная (магнито-жидкостная) гипертермия – вид терапии злокачественных новообразований, состоящий во введении в организм магнитных наночастиц, их нацеливании на поврежденные ткани и последующем нагреве с помощью переменного магнитного поля. В магнитной гипертермии, как и в любой медицинской практике, одной из главных проблем остается баланс между терапевтическим воздействием и побочными эффектами: переменные магнитные поля вызывают как полезный эффект нагрева магнитных наночастиц, так и нежелательный нагрев здоровых биологических тканей.

Паразитный нагрев возникает за счет электромагнитной индукции Фарадея, величина которой пропорциональна производной магнитного поля по времени. Из этих соображений был сформулирован так называемый критерий Брезовича (W. Atkinson, I. Brezovich, D. Chakraborty, 1984): произведение амплитуды поля на его частоту не должно превышать  $10^9 \text{ A}/(\text{м} \cdot \text{с})$ , что примерно соответствует полю 100Э при 100 кГц. Если увеличивать частоту магнитного поля, нужно уменьшать его амплитуду и наоборот. Так возникает дилемма: чему отдать предпочтение – большему полю или большей частоте?

Эта проблема всесторонне анализируется в недавних статьях исследователей физического факультета МГУ, Сколтех, Мордовского ГУ, Queen Mary Univ. of London (Великобритания) и Univ. of Dublin (Ирландия) [1,2]: на примере биосовместимых и наиболее эффективных (по удельному тепловыделению) наночастиц ферритов цинка марганца  $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  рассмотрен вопрос об оптимизации параметров поля в пределах критерия Брезовича.

Механизмы нагрева наночастиц в переменном магнитном поле отличаются от индукционных и бывают нескольких видов: для малых (<10 нм) частиц преобладает магнитная релаксация (рис. 1а), которая делится на релаксацию Нееля (частица остается неподвижной и выделяет тепло при перемагничивании за счет преодоления магнитной анизотропии) и релаксацию Броуна (частица вращается и тепло выделяется за счет вязкого трения); для более крупных частиц уже становятся заметны потери на гистерезис (рис. 1б).

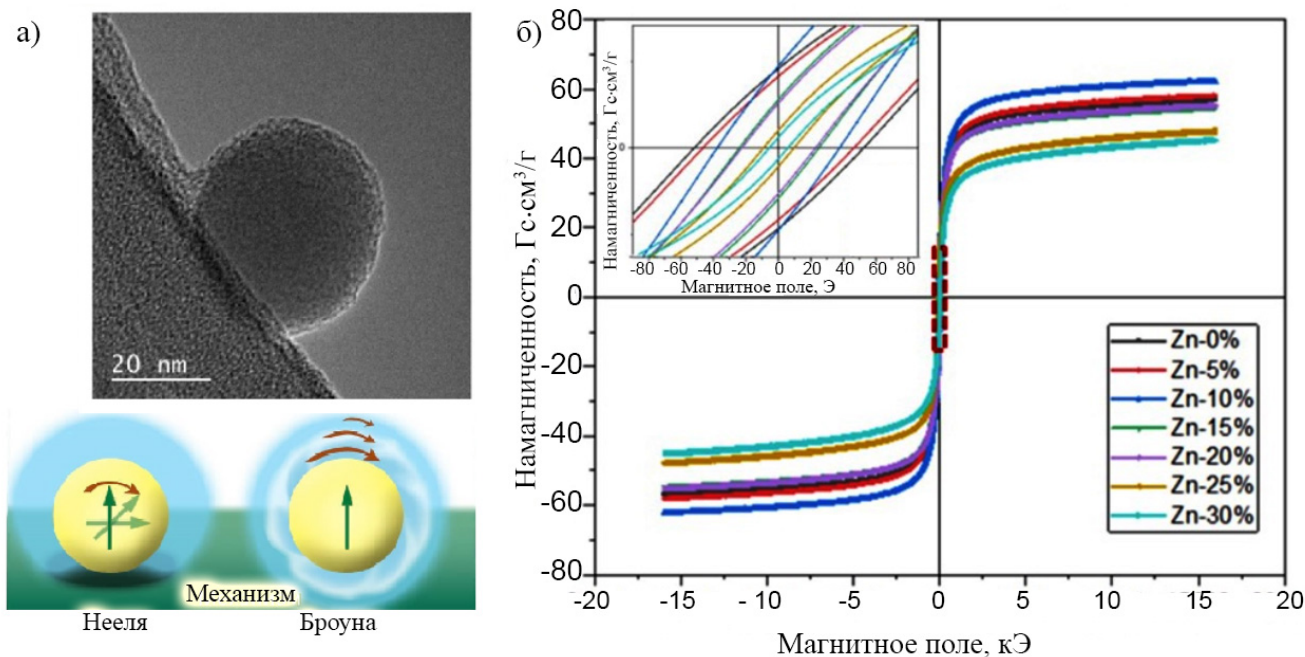


Рис. 1. Механизмы нагрева наночастиц  $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ : а - изображение в сканирующем электронном микроскопе частицы  $Zn=15\%$ , слева внизу - релаксационные механизмы нагрева; б - петли магнитного гистерезиса для наночастиц: по мере возрастания процентного содержания цинка, частицы становятся меньше, а петля гистерезиса – уже [1].

Отличить один механизм магнитной релаксации от другого достаточно сложно, так как их частотные и амплитудные зависимости совпадают. Однако в работе [2] удалось это сделать, изготавливая суспензии наночастиц в средах с существенно различающейся вязкостью – в воде и в растворе глицерина. Благодаря тому, что вязкость растворов глицерина в диапазоне температур от комнатной до  $100^{\circ}C$  падает на несколько порядков, соотношения между вкладом броуновского и неелевского механизмов для одних и тех же частиц при разных температурах отличаются, что позволяет проследить активацию броуновского механизма релаксации и отделить его от неелевского.

Наиболее же перспективным, по мнению авторов [1,2], оказывается механизм, связанный с потерями на гистерезис, поскольку при вели-

чинах поля, меньших поля насыщения, площадь частной петли гистерезиса возрастает с амплитудой переменного поля по степенному закону: наряду с классическим кубическим законом Рэлея исследователи для больших частиц наблюдали степенные зависимости вплоть до пятой степени. Получается, что тепловыделение частиц с увеличением поля растет быстрее, чем квадратичный по полю паразитный нагрев.

Данные исследования позволили сформулировать авторам [1,2] следующую стратегию: оставляя неизменным и равным пределу Брезовича произведение амплитуды магнитного поля на его частоту, нужно стремиться уменьшить частоту, одновременно увеличивая амплитуду магнитного поля. Это означает отход от обычной практики использования ультрамалых

суперпарамагнитных (<10 нм) частиц, в которых отсутствует гистерезисная петля.

У решения дилеммы “поле-частота” в пользу амплитуды поля есть и другой, технологический аспект – понижая частоту можно ослабить влияние скин-эффекта, который приводит к уменьшению эффективного сечения провода в соленоиде и затрудняет масштабирование катушки до размеров, пригодных не только для лабораторных, но и для клинических применений.

В заключение отметим, что дилемма для наночастиц  $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  на деле оборачивается трилеммой – для каждой пары поле-частота нужно подбирать оптимальное содержание цинка, поскольку количество цинка влияет как на удельное тепловыделение (оптимум при  $x=20\%$ ), так и на размер частиц, который с ростом содержания цинка уменьшается [2].

А. Пятаков

1. N.N.Liu et al., *Appl. Phys. Lett.* **120**, 102403 (2022).
2. N.N.Liu et al., *JMMM* **555**, 169379 (2022).

### Коллоидный аптасенсор на основе SERS для определения коронавируса SARS-CoV-2

Два с лишним года назад мир столкнулся с пандемией коронавирусной инфекции (COVID-19), вызванной вирусом SARS-CoV-2. Пандемия коронавируса, охватившая весь мир, считается наиболее масштабной и опасной за всю историю человечества. Первоочередной задачей в борьбе с быстрым распространением COVID-19 стала диагностика и выявление заболевания на ранней стадии, что осложнялось схожими симптомами с другими заболеваниями вирусной и бактериальной природы (респираторные инфекции, вызванные стрептококком, вирусом гриппа, аденовирусом и т.д.). Одним из решений данной задачи стала разработка быстрых, простых в применении, чувствительных и достоверных тест-систем на основе аптамеров (искусственных молекул на основе коротких цепочек ДНК или РНК), способных находить уникальные белковые участки на поверхности молекулы-мишени и создавать с ними комплекс. Для последующей детекции мишени при связывании с аптамером была выбрана

технология поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (SERS – Surface Enhanced Raman Scattering).

Группа российских ученых, объединившая специалистов в области молекулярной биологии, биохимии, спектроскопии и биотехнологии, предложила новый экспресс-метод для определения коронавируса SARS-CoV-2 [1]. Данный метод является простым, одностадийным, быстрым (время анализа составляет 7 минут), чувствительным (предел обнаружения:  $5.5 \times 10^4$  TCID<sub>50</sub>/мл) и специфичным (продемонстрировано количественное детектирование и выявление SARS-CoV-2 из группы респираторных вирусных инфекций). Преимущества метода обеспечиваются использованием разработанного SERS-аптасенсора на основе коллоидных наночастиц серебра, улавливающего изменения агрегации наночастиц серебра и вирусного комплекса (SARS-CoV-2) с аптамером (RBD-1C). Разработка аптасенсора на основе коллоидного раствора серебра способствовала упрощению и снижению стоимости метода, так как коллоидные растворы легко синтезируются, гомогенны и позволяют работать на ручном рамановском спектрометре с большими мощностями лазерного излучения при длительном времени экспозиции.

На рис. 1 представлен принцип работы метода. Вирус-мишень (вирион SARS-CoV-2, слева) накапливает больше меченых аптамеров за счет специфического взаимодействия, в то время как контрольные вирусы (т.е. вирион гриппа А, справа) взаимодействуют с меньшим количеством меченых аптамеров.

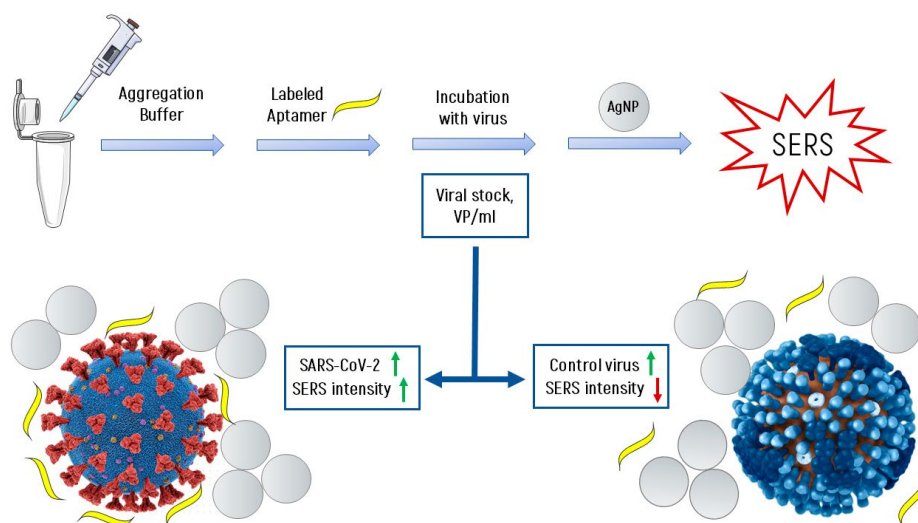


Рис. 1. Схема эксперимента и принцип работы метода [1].

При увеличении концентрации белковых молекулярных структур наночастицы серебра образуют с ними “комплексы” и формируют неоднородности электрического поля. Таким образом, за счет специфического взаимодействия с меченым аптамером вирус SARS-CoV-2 создает локально-увеличенную плотность рамановской метки вблизи себя и, поэтому, при высо-

ких концентрациях специфических вирусов (SARS-CoV-2) наблюдается увеличение сигнала, а для контрольных вирусов (вирион гриппа А) – падение сигнала, (рис. 2). Это приводит к увеличению интенсивности спектра с более высокой концентрацией SARS-CoV-2 и снижению интенсивности спектра для контрольных вирусов.

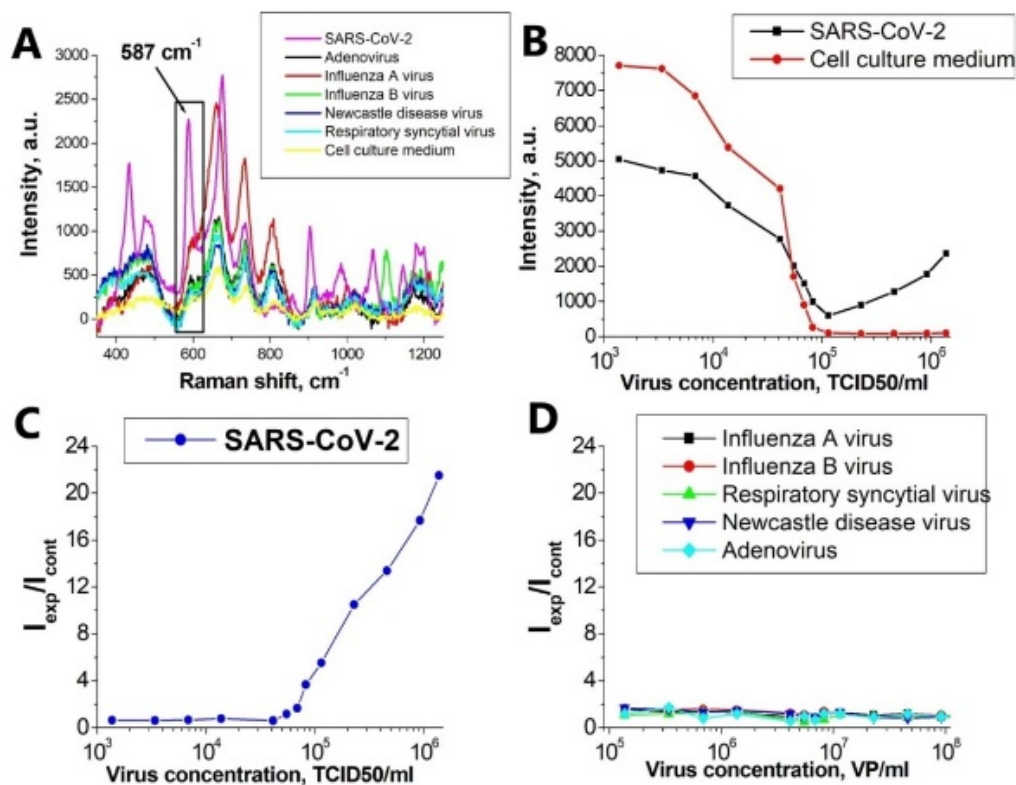


Рис. 2. Обнаружение SARS-CoV-2 [1]:

А - спектры SERS экспериментального образца вируса (SARS-CoV-2) при концентрации  $4.6 \cdot 10^5$  TCID50/мл; спектры SERS безвирусной среды для культивирования клеток; спектры SERS контрольных вирусов в тех же концентрациях; В - зависимость интенсивности пика  $587 \text{ см}^{-1}$  от концентрации SARS-CoV-2 и для безвирусной культуры клеток в тех же средах; С - кривая концентрации SARS-CoV-2; D - кривая концентрации для контрольных вирусов.

Сочетание поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (SERS) как метода детекции и аптамеров, в качестве узнающих элементов, является новым развивающимся направлением в области медицины и биотехнологий. Методики с использованием аптасенсоров отличаются быстрой и простой процедурой проведения анализа, высокой чувствительностью и специфичностью, возможностью проведения анализов во внелабораторных условиях. Отсутствие современного лабораторного оборудования, сложной пробоподготовки, дорогих реагентов и необходимости в высококвалифицированном персонале делают аптасенсоры более привлекательными для диагностики различных заболеваний по сравнению с традиционными мето-

дами, такими как метод полимеразной цепной реакции с обратной транскрипцией (ПЦР-тест) и иммуноферментный анализ (ИФА). Поэтому, в настоящее время идет работа по разработке новых аптасенсоров для быстрого выявления других вирусных заболеваний: вирус гриппа, аденовирус, респираторный синцитиальный вирус и т.д.

*О. Камынина*

1. E.Zavyalova et al., *Nanomaterials* **11**, 1394 (2021).

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

### Украшение из иттрия сберегает водород

С помощью теории функционала плотности (DFT) ученые из Univ. of Maragheh (Иран) [1] проанализировали механизмы адсорбции и накопления водорода на декорированном иттрием борном квазифуллерене  $B_{38}$ . На первом этапе они провели исследования на уровне теории PBE/DNP, принимая во внимание поправки Гримме DFT-D2 для учета слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия, а затем дополнительно верифицировали результаты, используя теорию возмущений Меллера-Плессета (MP2) вместе со смешанным базисным набором, построенным из LANL2DZ для иттрия и поповского 6-31G(d,p) для водорода и бора. Вычисления авторы выполняли в стандартных программных пакетах квантово-химического моделирования DMol<sup>3</sup> и GAMESS. Оказалось, что

итрий “украшает” борную клетку, ковалентно с ней связываясь. При этом атомы переходного металла располагаются точно над центрами борных шестичленных колец (рис. 1), которые вместе с борными же треугольниками и образуют замкнутый каркас. Шестичленных колец у квазифуллерена четыре, поэтому авторы разместили на  $B_{38}$  четыре атома иттрия, посчитав, что именно комплекс  $Y_4B_{38}$  окажется наиболее перспективным аккумулятором водорода. Дело в том, что каждый атом металла способен нести на себе до шести молекул  $H_2$ , соответственно декорированный фуллерен удержит уже двадцать четыре молекулы. Таким образом гравиметрическая емкость водорода достигает 5.9 масс. %, что немного, но все же превышает целевой показатель Министерства энергетики США (DOE) на 2020 год в 5.5 масс. %.

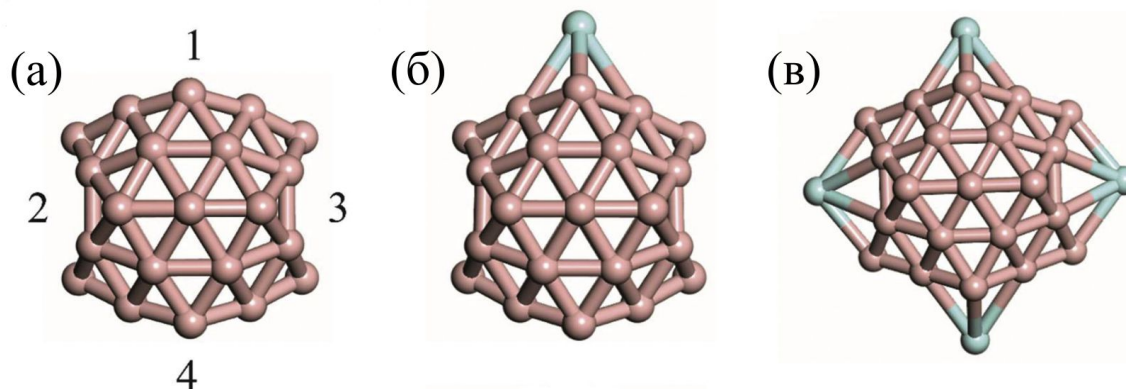


Рис. 1. а - Атомная структура: а - квазифуллерена  $B_{38}$ ; б - металлосодержащих комплексов  $YB_{38}$ ; в -  $Y_4B_{38}$  (цифрами обозначено расположение шестичленных колец на поверхности квазифуллерена).

Авторы подчеркивают, что показатель для декорированного иттрием борного фуллерена сравним с таковым для бакибола  $C_{60}$  (7.7 масс. %) и углеродных нанотрубок, легированных палладием (около 6 масс. %). При этом атомы  $Y$  на поверхности  $B_{38}$  оказываются энергетически более устойчивы, чем изолированный  $Y_4$ , что позволяет избежать проблем с кластеризацией и дальнейшей деградацией. Более того, комплексы  $Y_4B_{38}$  не настолько сильно взаимодействуют друг с другом, чтобы сформировать более крупные молекулярные образования. Даже теоретическое объединение нескольких  $Y_4B_{38}$  в кластер (рис. 2) оказывает лишь незначительное влияние на общую емкость хранения водорода.

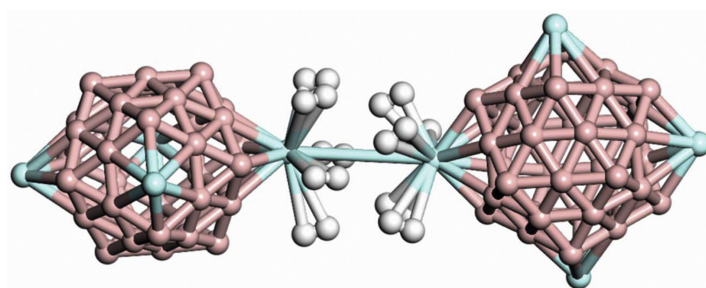


Рис. 2. Атомная структура молекулярного комплекса  $[Y_4B_{38}:(H_2)_5]_2$

В заключении авторы оценили влияние температуры и давления на способность декорированного иттрием борного фуллерена к запасанию молекул  $H_2$  с использованием модифицированного уравнения Вант-Гоффа.



Результаты указывают, что при “скромных” температурах в 200 – 250 К (которые, тем не менее, удовлетворяют требованиям DOE) и атмосферном давлении активация процесса десорбции водорода с поверхности фуллерена становится возможной, однако, по-видимому, даже при комнатной температуре водород не склонен к поспешному расставанию с неклассическим металлофуллереном. Таким образом, по мнению авторов, декорированные иттрием борные фуллерены вполне могут занять свою

нишу в ряду перспективных материалов для водородных топливных элементов повышенной емкости.

*М. Маслов*

*I. M.D.Esrafilı et al., Int. J. Hydrog. Energy 47, 11611 (2022).*

**Информационный бюллетень ПерсТ  
издается информационной группой ИФТТ РАН**

Главный редактор: И.Чугуева, e-mail: [ichugueva@yandex.ru](mailto:ichugueva@yandex.ru)

Научные редакторы К. Кугель, Ю. Метлин

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

Выпускающий редактор: И. Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64