

В этом выпуске:

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Синтез “перламутровых” нанокомпозитов с помощью бактерий

Изучение иерархической структуры природных материалов помогает технологам создавать новые нанокомпозиты. Одним из ярких примеров является перламутр, внутренний слой раковин. Этот лёгкий, но очень прочный материал состоит из пластинок арагонита CaCO_3 , образующих параллельные слои. Промежутки заполнены органической матрицей из белков и хитина. Использование перламутра в качестве прототипа уже позволило разработать ударопрочную керамику, пленки и покрытия разного назначения, в том числе гибкую основу для резистивного нагревателя в носимых устройствах (см. Перст [1]). Однако все используемые способы получения синтетического перламутра довольно сложные, требуют высоких температур и давлений или применения токсичных органических растворителей. В природе моллюски производят перламутр из доступных возобновляемых компонентов в условиях окружающей среды. Ученые из США, Нидерландов, Италии, Швейцарии и Израиля предложили простой, экологически чистый “бактериальный” метод синтеза [2]. Использовали два штамма бактерий: *Sporosarcina pasteurii* для образования карбоната кальция, а *Bacillus licheniformis* – для формирования биополимерной прослойки. Процесс образования композита состоит из двух этапов (рис. 1).

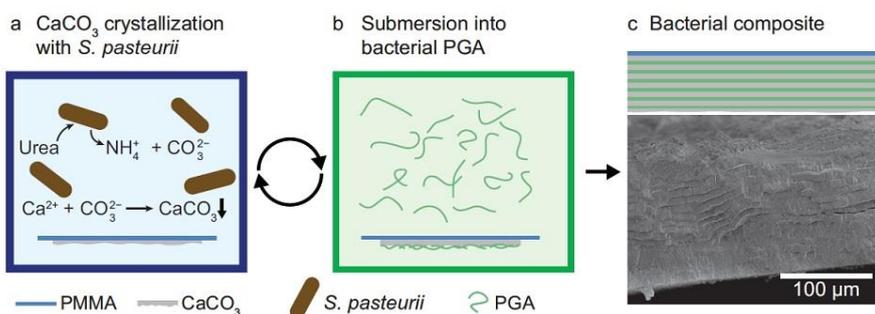


Рис. 1. Получение бактериального композита: *a* – пластинку из полиметилметакрилата (PMMA) помещают в среду с *S. Pasteurii* для образования CaCO_3 в присутствии мочевины и ионов Ca; *b* – пластинку со слоем CaCO_3 помещают в раствор полиглутаминовой кислоты (PGA), которую выделили бактерии (PGA связывается с CaCO_3); *c* – слоистый бактериальный композит толщиной ~ 200 мкм.

И далее ...

ФОТОНИКА

3 Оптомагнитный нейрон

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

6 Устойчивость азотных нанотрубок

7 Электронные характеристики допированных фуллереновых димеров

Сначала пластинку из оргстекла (PMMA) помещают в среду кристаллизации, содержащую *S. pasteurii*, мочевины и CaCl_2 . Бактерии выделяют уреазу, фермент, расщепляющий мочевины на аммиак и CO_2 . Повышение pH приводит к осаждению слоя карбоната кальция. Пластинку с первым слоем CaCO_3 переносят в раствор полиглутаминовой кислоты (PGA), которую выделили бактерии *B. licheniformis* (рис. 2). Образуется слой PGA. Так повторяют 23 раза, пока не сформируется “бактериальный композит” толщиной ~ 200 мкм.

Для сравнения исследователи синтезировали бактериальный композит без PGA (бактериальный CaCO_3) и чистый неорганический CaCO_3 (“химический” CaCO_3). SEM изображения сечений синтезированных композитов и перламутра съедобной мидии *M. edulis* показаны на рис. 3. Пластинки CaCO_3 в бактериальном композите ориентированы параллельно друг другу, как и в природном перламутре (рис. 3b,e), и состоят из плотных игольчатых структур (рис. 3f). В противоположность этому пластинки бактериального CaCO_3 разупорядочены (рис. 3g,h).

Очевидно, PGA способствует формированию слоистой структуры. Химический CaCO_3 состоит из крупных кристаллов, слои не образуются.

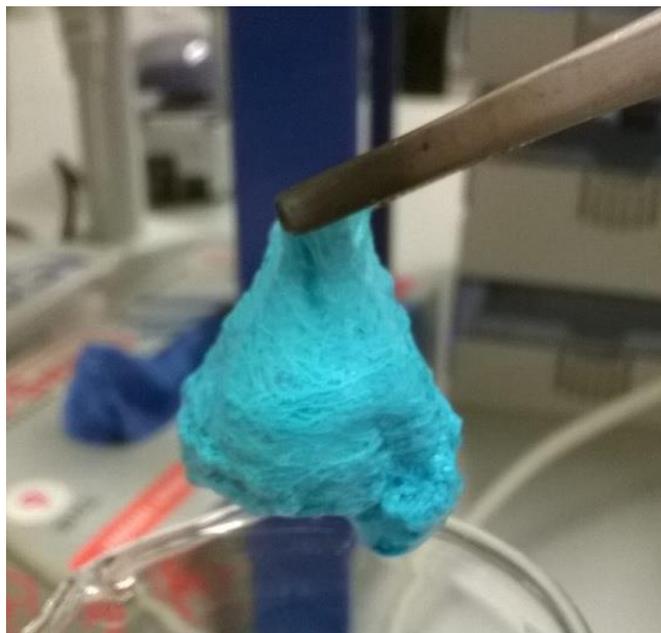


Рис. 2. Макроскопическое количество PGA, полученное от бактерий *B. Licheniformis*. Бактерии были удалены с помощью центрифугирования, а PGA осаждали путем добавления CuSO_4 (голубую окраску придают ионы меди).

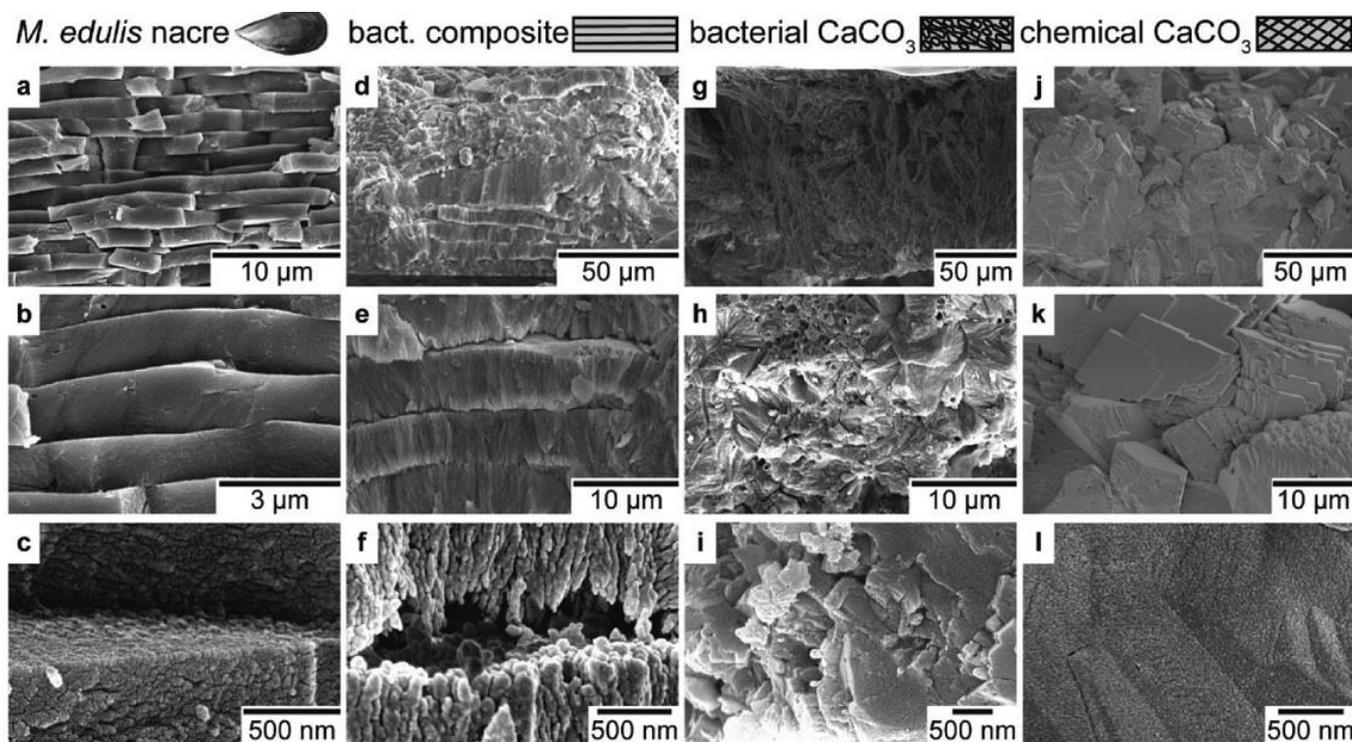


Рис. 3. SEM изображения сечений синтезированных композитов и перламутра съедобной мидии *M. edulis*. Перламутр (a,b,c) имеет характерные слои, состоящие из сферических нанозёрен. Бактериальный композит (d,e,f) тоже имеет слои из игольчатых нанозёрен со сферическими выступами. У бактериального CaCO_3 (g,h,i) слои отсутствуют. “Химический” CaCO_3 (полученный кристаллизацией при диффузии газов NH_3 и CO_2 в раствор CaCl_2) не имеет ни слоев, ни нанозёрен.

На наноуровне оба бактериальных материала имеют зернистую структуру, похожую на структуру природного перламутра. Сферические выступы у перламутра имеют диаметр 20-40 нм (рис. 3с), у бактериального композита – 10-70 нм (рис. 3f), у бактериального CaCO_3 – 60-90 нм (рис. 3i). “Химический” CaCO_3 такую наноструктуру не имеет.

Механические свойства бактериальных материалов были изучены на нано-, микро- и макроуровнях (с помощью наноиндентирования, микроиндентирования и испытания на трехточечный изгиб). Все измерения показали, что бактериальный композит имеет высокие ударную вязкость (на уровне природного перламутра) и жесткость. Например, испытания на изгиб показали, что ударная вязкость бактериального композита в 4 раза выше, чем у бактериального CaCO_3 и в 6 раз выше, чем у “химического” CaCO_3 , а способность к растяжению почти в два раза больше, чем у бактериального и “химического” CaCO_3 . Макротрещин в бактериальном композите даже при значительном изгибе не обнаружили (в отличие от двух других синтезированных материалов). Такие замечательные механические свойства, особенно сочетание высокой ударной вязкости и жесткости, несвойственны искусственным композициям, и, конечно, обусловлены иерархической “перламутровой” структурой (рис. 4).

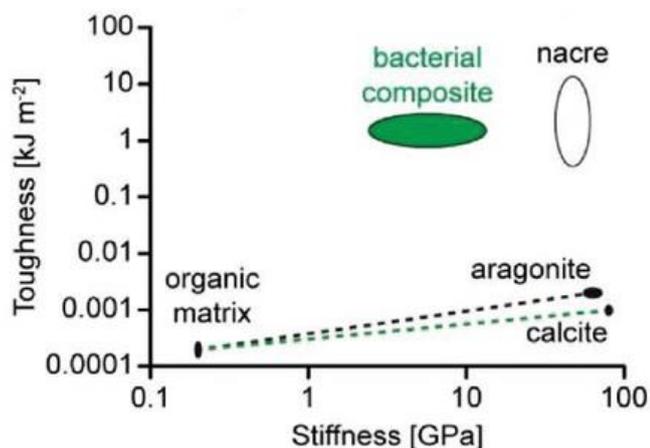


Рис. 4. Механические свойства бактериального композита и перламутра в сравнении со свойствами компонентов. Пунктир – оценка механических свойств композитов на основе свойств компонентов и их объемных фракций. Природный перламутр и бактериальный композит не подчиняются этому правилу “смеси”.

Исследователи предложили оригинальный способ синтеза новых композитов, не требующий существенных затрат и особых условий. Бакте-

рии доступны, их уже используют биотехнологи для получения макроколичеств различных материалов (см., например, рис. 2). Как показали дополнительные эксперименты, бактериальный композит можно сформировать не только на плоской поверхности, но и на сложных 3D структурах. Биосовместимость материала позволит использовать его в медицине и пищевой промышленности, а благодаря прочности, химической стойкости и малому весу “перламутровый” композит может найти широкое применение в строительстве, в автомобильной и аэрокосмической отраслях.

О. Алексеева

1. [ПерсТ 25, вып. 5/6, с. 2 \(2018\).](#)
2. *E.M.Spiesz et al., Small 15, 1805312 (2019).*

ФОТОНИКА

Оптомагнитный нейрон

Затраты энергии на работу вычислительных устройств год от года растут опережающими темпами по отношению к общему энергопотреблению. Это стало заметно уже даже рядовому обывателю: сообщения о многочисленных эксцессах, связанных с майнингом биткоинов, еще совсем недавно были частью ежедневной информационной повестки, а это лишь одно из проявлений возрастающей доли энергозатрат на вычисления. Если сейчас она составляет 7% от общего энергопотребления, то к 2030 году, при сохранении текущей тенденции, она достигнет отметки 50%! Вот почему, наряду с поиском физических способов записи и обработки информации с ультрамалым энергопотреблением, взгляд ученых и инженеров все чаще обращается в сторону методов и устройств, основанных на тех же принципах организации, что и наш мозг, потребляющий 20 Вт мощности там, где обычные бинарные алгоритмы требуют использования суперкомпьютеров мощностью 10 МВт. Впрочем, материальное воплощение этих, как их называют “brain-inspired” подходов, также является задачей физиков.

В недавней работе группы исследователей из Radboud Univ. (Нидерланды) [1] предложена схема, моделирующая обучение нейрона, на основе сочетания оптических и магнитных технологий, что позволяет объединить быстрдействие первых и энергонезависимость последних. Под энергонезависимостью (nonvolatility) понимается возможность сохранения информа-

ции без энергетических затрат (а это действительно важно, ведь никому не хочется, чтобы нейроморфная схема при внезапном отключении питания забыла все, чему ее научили).

В качестве среды для записи информации авторы использовали многослойные пленки Co/Pt с перпендикулярной магнитной анизотропией. Толщина магнитного слоя составляла 0.6 нм. Импульсное излучение от фемтосекундного лазера, сфокусированное на образец, позволяло переключать направление намагниченности в пленке за счет эффекта оптически индуцированного изменения магнитной анизотропии (необходимая для этого плотность энергии

одиночного импульса – порядка 1 мДж на квадратный сантиметр). Данный эффект не выходил бы за пределы уже известных оптомагнитных явлений, если бы не одно примечательное обстоятельство: диаметр перемагниченной светом области растет с числом импульсов одной циркулярной поляризации и также непрерывно уменьшается при последовательном действии импульсов противоположной поляризации (рис. 1). Это позволяет моделировать свойство синаптической пластичности – постепенного изменения свойств синапса под действием повторяющихся возбуждений.

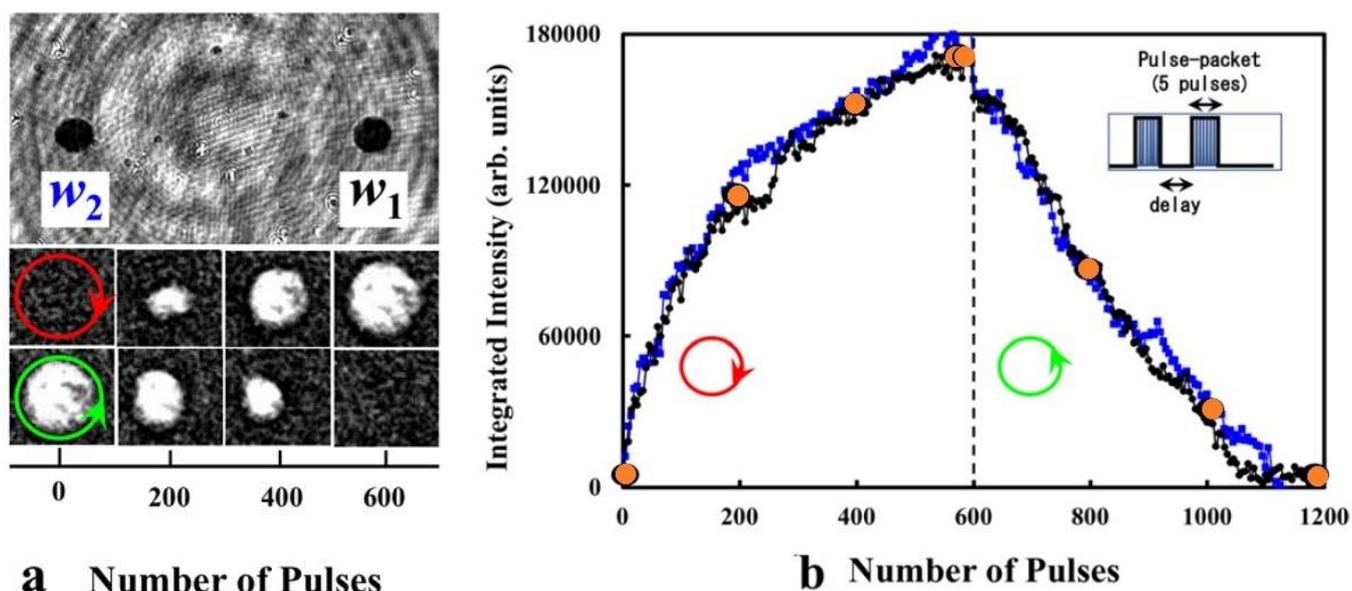


Рис. 1. Эмуляция синаптической пластичности с помощью опто-магнитного эффекта [1]. *a* – Вверху представлено необработанное экспериментальное изображение образца Co/Pt. Два черных кружка w_1 и w_2 соответствуют положениям двух входных сигналов будущей логической схемы (во избежание взаимного влияния от рассеянного света, расстояние между ними должно быть не меньше 130 мкм). Ниже представлены обработанные магнитооптические изображения (с вычтенным фоном), показывающие эволюцию намагниченности под действием серии из 600 импульсов циркулярно поляризованного излучения с правой и левой (нижний ряд) поляризацией. *b* – Зависимость интегральной интенсивности изображений от количества импульсов излучения. Оранжевые кружки на кривой соответствуют восьми экспериментальным изображениям на рис. 1а).

Наряду с синаптической пластичностью, важным фактором в процессе обучения нейроморфных схем является также наличие обратной связи, которая позволяет делать “работу над ошибками”: менять весовые коэффициенты, с которыми берутся входные сигналы прямо по ходу обучения, чтобы приближать отклик системы к желаемому. В данной схеме в роли входных сигналов выступали импульсы лазерного излучения, действующего на образец. Их вес изменялся в зависимости от состояния намагниченности образца, которое контролировали также оптически (рис. 1). В качестве

выходного сигнала выступала сумма интегральных интенсивностей магнитооптических изображений после воздействия импульса лазера на материал (т.е. сумма входных сигналов с весами) из которой вычитали пороговое значение интенсивности (наличие порога – также неотъемлемая часть всех нейроморфных схем). Этот выходной сигнал сравнивали с эталонным и вычисляли сигнал ошибки, который подстраивал веса входных сигналов (т.е. состояние намагниченности в образце) на следующем этапе.

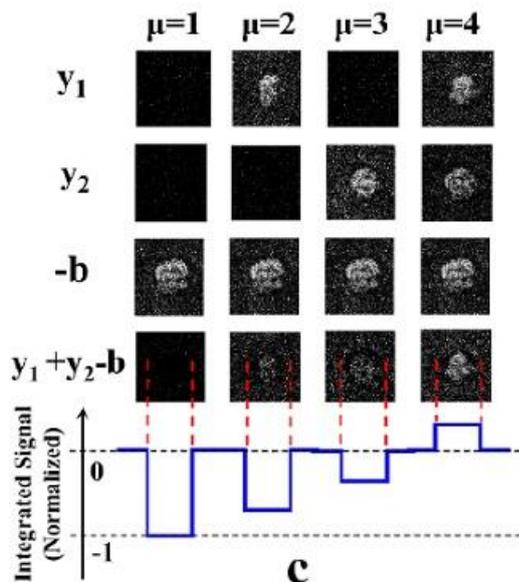
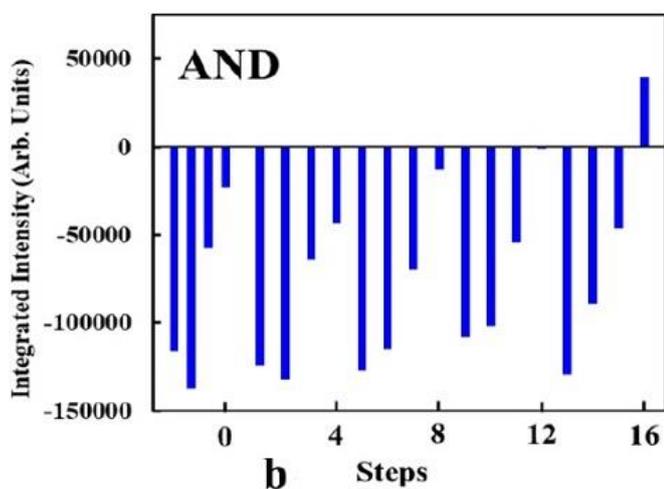
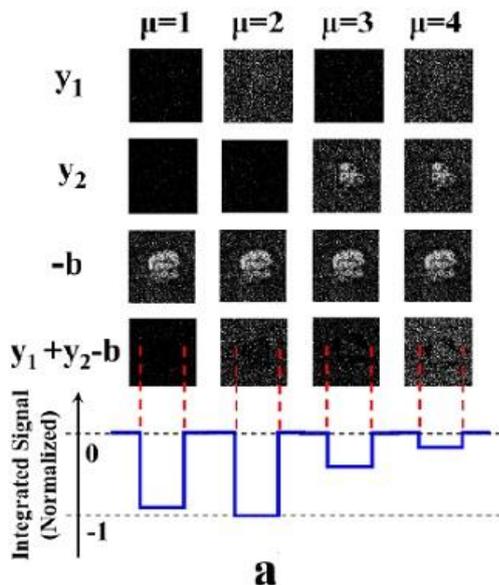


Рис. 2. Пример обучения оптомагнитного синапса работе в режиме логического “И”:

a – экспериментальные изображения (с вычтенным фоном), соответствующие началу обучения: y_1 , y_2 – входные сигналы с начальными весами (т.е. магнитооптические изображения исходного состояния намагниченности), b – пороговый сигнал; $\mu=1\dots 4$ соответствуют четырем комбинациям входных сигналов (0,0), (1,0), (0,1), (1,1), т.е. открытый или закрытый оптический путь для лучей, сфокусированных на точки w_1 и w_2 рисунка 1а. Внизу представлена диаграмма для алгебраической суммы y_1+y_2-b ;

b – изменение той же диаграммы для выходного сигнала y_1+y_2-b в зависимости от числа циклов обучения;

c – результат обучения: в отличие от исходной ситуации рис. 2а, отклик системы на комбинацию (1,1) качественно отличается от реакции на остальные комбинации – сумма y_1+y_2-b положительна!

Процесс обучения устройства работе в режиме логического “И” представлен на рис. 2: если сначала схема на “единицы” и “нули” давала на выходе одинаковый по знаку сигнал (рис. 2а), то с каждым новым повтором результат становился все более близким к желаемому (рис. 2б), пока, наконец, схема не выдала положительный отклик на две единицы на входе и отрицательный на все остальные случаи, что и соответствует логической схеме “И” (рис. 2с). Авторами [1] также была показана возможность обучения алгоритму работы в режиме “ИЛИ”.

Стоит подчеркнуть, что ключевой здесь является способность схемы обучаться: логические бинарные операции “И”, “ИЛИ” выбраны лишь как простой пример, а в принципе, данный подход может быть использован и для решения задач распознавания изображений. Энергетические потери в таком оптомагнитном синапсе оцениваются авторами [1] как 60 пДж на операцию. Быстродействием они похвастаться не могли (так как эксперимент предполагал работу с механическими затворами), но при дальнейшем совершенствовании методов управления в сторону чисто оптических, быстродействие может составить невообразимые 50 ГГц.

А. Пятаков

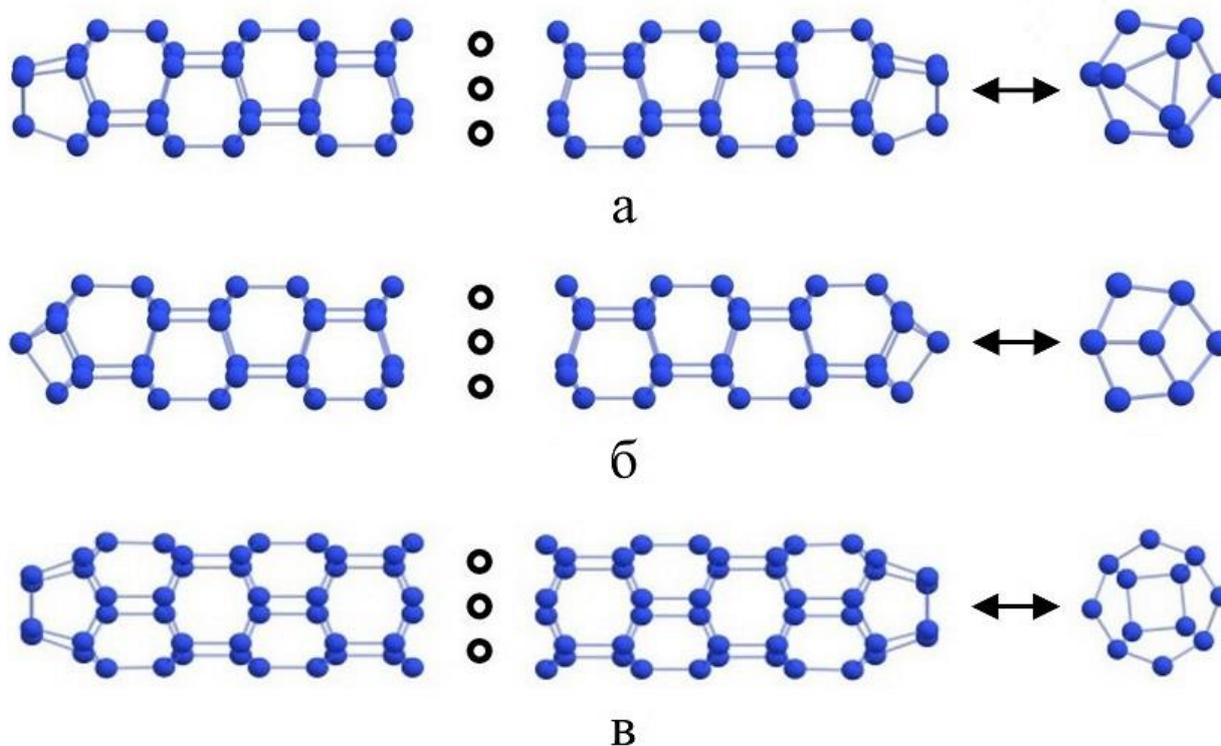
1. A.Chakravarty et al., *Appl. Phys. Lett.* **114**, 192407 (2019).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Устойчивость азотных нанотрубок

Известно, что при распаде метастабильных азотных наноструктур и различных кристаллических форм может выделяться существенное количество энергии за счет образования отдельных молекул N_2 : энергия системы резко понижается вследствие разрыва одинарных ковалентных связей N–N и формирования тройных связей между атомами азота. Исследователи находятся в постоянном поиске чисто азотных систем, способных стать основой энергоемких материалов и топлив следующего поколения с высокой плотностью запаасаемой энергии (HEDM). В настоящее время уже успешно синтезированы ряд кластеров и кристаллических объемных структур немоллекулярного азота, подавляющее большинство которых способны образовываться лишь при экстремальных давлениях и температурах и оказываются неустойчивыми при нормальных условиях. Однако поиски продолжаются. В работе [1] авторы с помощью компьютерного моделирования попытались проанализировать структуру и свойства чисто азотных аналогов классических углеродных кресельных и зигзагообразных

нанотрубок. Структурную оптимизацию и последующий расчет характеристик они проводили с помощью теории функционала плотности на уровне теории V3LYP/6-31G(d) в программе TeraChem с применением CPU/GPU вычислений. Авторы ограничились нанотрубками длиной ~ 3 нм небольшого диаметра ~ 5 Å как зигзагообразными $(n,0)$, так и кресельными (m,m) с индексами хиральности $n = 3 - 6$ и $m = 2, 3$ (см. рис.). При этом отдельно рассматривали случаи открытых и закрытых (различными “полусферами”) краев, а также краев, пассивированных атомами водорода и гидроксильными группами. Оказалось, что в целом азотные нанотрубки по своей структуре от углеродных разительно не отличаются, однако азотные нанотрубки со свободными краями без пассивации или “шапок” оказываются неустойчивыми: лавинообразный процесс последовательного отсоединения молекул азота со свободных концов трубок приводит к их полной диссоциации. Напротив, пассивация краев или их закрывание азотными полусферами обеспечивают стабильность (3.0) и (4.0) нанотрубок (см. рис.), что подтверждается дополнительным анализом соответствующих частотных спектров.



Атомная структура закрытых азотных нанотрубок: *a* – $(3,0)NNT(N_{102})$, *б* – $(3,0)NNT(N_{98})$ и *в* – $(4,0)NNT(N_{136})$; вид сбоку (слева) и вдоль главной оси нанотрубки (справа).

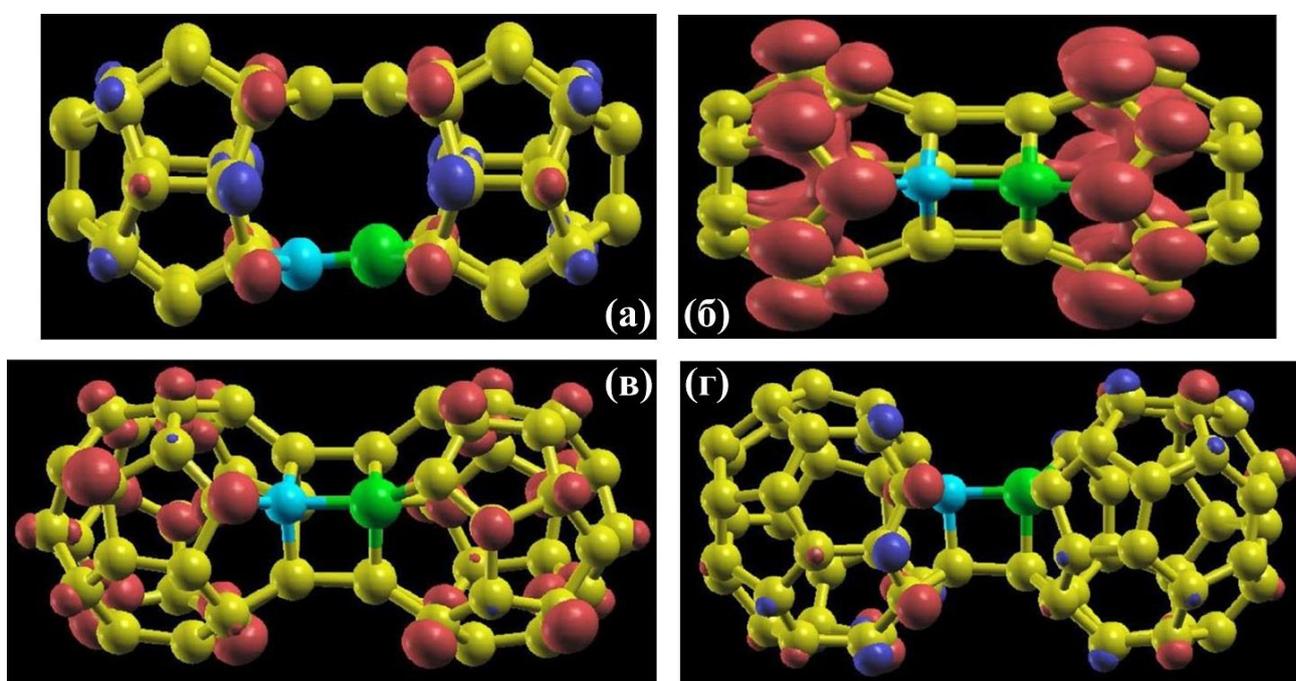
К сожалению, кресельные нанотрубки стабилизировать при помощи пассивации не получилось. Расчет энергий связи указывает, что наиболее термодинамически устойчивыми являются (3.0) нанотрубки, и именно на них авторы делают основную ставку. Оценки энергоэффективности свидетельствуют, что они способны запасать большое количество энергии и являются прекрасными кандидатами для создания новых материалов с высокой плотностью энергии. Авторы ожидают, что (3.0) нанотрубки останутся устойчивыми и при большей эффективной длине, осталось только разработать эффективные методы их синтеза.

М.Маслов

1. К.С.Гришаков и др., Письма о материалах 9, 366 (2019).

Электронные характеристики допированных фуллереновых димеров

Исследователи из Punjabi Univ. (Индия) [1] рассмотрели как незамещенные, так и допированные бором и азотом димеры простейших фуллеренов (C_{20} , C_{24} , C_{28} , C_{32} , C_{36} , C_{40} и C_{44}), построенные из ковалентно связанных между собой одинаковых углеродных клеток. При этом замещение атомами бора и азота приходится именно на ковалентные “углеродные мостики” (см. рис.). Компьютерный анализ структурных, энергетических, электронных, оптических и магнитных свойств авторы проводили в рамках теории функционала плотности с помощью программы Siesta на уровне теории PBE/DZP.



Визуализация локальных магнитных моментов димеров фуллеренов: *a* – $C_{19}N-C_{19}B$, *б* – $C_{23}N-C_{23}B$, *в* – $C_{27}N-C_{27}B$ и *г* – $C_{31}N-C_{31}B$. Желтым, зеленым и голубым цветами обозначены атомы углерода, бора и азота, соответственно.

Первым шагом исследования стала оценка устойчивости таких систем, мерилom которой является величина энергии взаимодействия, определяемая как разница полной энергии системы и энергий составляющих ее фуллеренов с учетом коррекции ошибки суперпозиции базисного набора. Полученные величины как раз указывают на то, что образование димеров энергетически выгодно, поэтому все они вполне могут быть синтезированы экспериментально. Здесь авторы дополнительно отмечают,

что допирование увеличивает устойчивость фуллереновых димеров (за исключением димеров, построенных на основе C_{24} и C_{36} , они более стабильны в “незамещенном виде”), хотя и изменяет их структурные параметры, например, приводит к раскрытию клеток C_{20} и C_{40} . Дальнейший анализ некоторых квантово-химических дескрипторов обозначил ряд особенностей незамещенных и допированных атомами азота и бора фуллереновых димеров. Так, полученные величины химической жесткости

свидетельствуют о высокой химической активности этих наноструктур по сравнению с другими, допированными бором и азотом углеродными материалами, например, чашеобразным родственником фуллерена – суманеном. Полный магнитный момент изначально магнитных незамещенных димеров (на основе C_{24} , C_{28} и C_{36}) уменьшается при допировании, в то время как оставшиеся димеры (на основе C_{20} , C_{32} , C_{40} и C_{44}) остаются немагнитными. При этом все рассмотренные авторами магнитные димеры проявляют ферромагнитную природу взаимодействия между фуллереновыми клетками. Данные о плотности электронных состояний указывают на увеличение проводимости при допировании из-за перераспределения заряда. Милликеновский анализ подтверждает существенный перенос заряда $\sim 0.5e$ от атома азота к бору, $\sim 0.2e$ бор дополнительно получает от окружающих его атомов углерода. Оптические свойства, рассчитанные в присутствии электрического поля, свидетельствуют о наличии

оптической щели у всех рассматриваемых систем. Так, среди незамещенных димеров C_{20} обладает самой высокой оптической щелью (2.65 эВ), а димер C_{36} – самой низкой (0.06 эВ). После допирования наиболее существенной оптической щелью обладает $C_{31}N-C_{31}B$ (2.03 эВ), а наименьшей – $C_{35}N-C_{35}B$ (0.04 эВ). По этому критерию авторы относят фуллереновые димеры к классу оптических полупроводников. В конечном итоге авторы приходят к выводу, что точечное допирование фуллереновых димеров может стать универсальным инструментом тонкой настройки их электронных, магнитных и оптических свойств, что обеспечит самое широкое применение этих материалов в приложениях оптоэлектроники, спинтроники и фотоники.

М. Маслов

I. S.Kaur et al., Int. J. Quant. Chem. 119, e26019 (2019).

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, М.Маслов, А.Пятаков

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

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