Информационный бюллетень



перспективные технологии

наноструктуры сверхпроводники фуллерены

http://perst.issp.ras.ru

Том 26, выпуск 5/6

В этом выпуске:

наноматериалы

Призманы и производные

Вслед за незамещенными углеродными призманами исследователи заинтересовались их производными, допированными различными функциональными группами. Сами простейшие призманы представляют собой пару связанных между собой гидрированных углеродных колец, которые и формируют призму (см. рис. 1).



Рис. 1. Атомные структуры некоторых незамещенных углеродных призманов: а – пентапризман, б – гексапризман, в – гептапризман.

Их производные сохраняют замкнутый углеродный каркас, однако на месте атомов водорода по краям молекулы располагаются уже функциональные группы. В работе [1] авторы изучили допированные различными радикалами (F, Cl, CH₃, OH, NO₂) углеродные призманы (рис. 2).



Рис. 2. Атомные структуры трипризманов, допированных функциональными группами: а – CH_3 , б – NO_2 и в – OH.

С помощью теории функционала плотности на уровне теорий B3LYP/6-311G(d) и PBE/6-311G(d), используя программу GAMESS, они проанализировали геометрию и энергетику замещенных призманов, а также оценили их электронные характеристики, в частности, величины HOMO-LUMO щелей. Хотя полученные результаты свидетельствуют о том, что замещение атома водорода на любой другой радикал не является энергетически выгодным, тем не менее, энергия, необходимая для замены атома водорода на функциональную группу И далее ...

2 Предсказан новый аллотроп углерода

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 2 Нанотрубки из фуллеренов
- 4 Пиподы как затравка для выращивания нанотрубок из черного фосфора

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

4 Наноструктуры в природе. Как пауки бегают по потолку

ФОТОНИКА

6 Томография прозрачных объектов: рассеяние Мандельштама-Бриллюэна для картографирования показателя преломления

ДЛЯ ПРАЗДНОГО УМА

Скотч как источник вдохновения физиков: теперь изучаем скрип

7

конференции

XVII Конференция "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления", 6 июня 2019 г., г. Москва, г. Троицк

март 2019 г.

невелика и сложным образом зависит от химической природы радикала и эффективных размеров призмана. При этом все рассмотренные реакции замещения эндотермические. Особо авторы отмечают, что наиболее благоприятным процессом с энергетической точки зрения является фторирование. Исследователи были убеждены, что замещение атомов водорода на функциональные группы позволит подстраивать величину HOMO-LUMO щели призманов, что благоприятно сказалось бы на возможности их использования в электронных устройствах. Однако оказалось, что величины НОМО-LUMO щелей слабо зависят от типа допантов, а их величины остаются достаточно высокими. Остается надеяться, что функционализированные призмы вслед за многими другими углеродными каркасами смогут проявить себя в энергетике или медицине.

М. Маслов

1. M.A.Salem, Chem. Phys. 518, 25 (2019).

Предсказан новый аллотроп углерода

После того, как графен, обладающий уникальными свойствами, был получен экспериментально, возникло новое направление поиска и изучения новых аллотропных модификаций углерода. В работе китайских исследователей [1] предсказан новый аллотроп углерода, имеющий Р6/ттт симметрию и 18 атомов в гексагональной ячейке, который получил название углерод hP-C18. В исследовании, проведенном методом функционала плотности, показано, что углерод hP-C18 является метастабильным двумерным проводником с непрямой щелью. Как следует из представленной на рисунке структуры hP-C18 в ней можно выделить два типа неэквивалентных атомов, а также два высокосимметричных направления – зигзаг и кресло.

В работе также продемонстрировано, что хотя новая структура является менее устойчивой, чем графен, она более устойчива, чем предсказанные ранее пентаграфен, графидин, Т-графен и др. Метастабильность структуры объясняется распределением напряжений, которые приводят к искажениям связей в структуре. Устойчивость новой структуры была проверена также методом *ab-initio* молекулярной динамики и с помощью теоретических расчетов констант упругости. Показано, что структура динамически, термически и механически устойчива. Плотность фононных состояний нового материала имеет небольшую щель в высокочастотной области спектра.



Атомная структура углерода hP-C18. Два типа неэквивалентных атомов показаны зеленым и серым цветом. Как и в графене, могут быть выделены два типа краев – зигзаг и кресло.

Кроме того, была исследована трехмерная модификация углерода hP-C18, где отдельные слои связаны ковалентными связями и каждый атом имеет 3 либо 4 соседа (представляет собой гибридную $sp^2 - sp^3$ структуру). Объемная структура, так же, как и плоская, имеет P6/mmm симметрию и 18 атомов в гексагональной ячейке. Расчет плотности электронных состояний показал, что предложенная трехмерная структура также является непрямым полупроводником со щелью 2.24 эВ. Расчет констант упругости показал, что такая структура должна быть сверхтвердой, по своим свойствам приближаясь к алмазу, что конечно хотелось бы подтвердить на эксперименте.

Благодаря наличию щелей в фононном спектре и в плотности электронных состояний, а также смешанной гибридизации, данная структура имеет хорошие перспективы для применений в электронике.

Ю.Баимова

1. Sh. Wang et al., Carbon 143, 517 (2019).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Нанотрубки из фуллеренов

В работе [1] исследователи из Бразилии представили теоретический анализ электронных характеристик достаточно интересных объектов – углеродных нанотрубок, собранных из фрагментов самых распространенных сегодня фуллеренов С₆₀. Схематическое изображение такой сборки представлено на рис. 1 – клетка С₆₀ разделяется на отдельные фрагменты, которые распрямляются, ковалентно связываются друг с другом (здесь возможна дополнительная пас-

сивация атомами водорода), образуя графеноподобные листы, а уже эти листы, в свою очередь, традиционно сворачиваются в трубкуцилиндр.



Рис. 1. Схематическое изображение сборки углеродной нанотрубки из фуллеренов.



Рис. 2. Атомные структуры углеродных слоев первого sheet-1 (а) и второго sheet-2 (б) типа. Углеродные нанотрубки C60NT1(3,3) (в) и C60NT1(3,0) (г), получающиеся сворачиванием листа sheet-1. Углеродные нанотрубки C60NT2(3,3) (д) и C60NT2(3,0) (е), получающиеся сворачиванием листа sheet-2. Атомы углерода обозначены темно-серым цветом, атомы водорода – светло-серые.

Авторы рассмотрели два различных типа таких слоев-прекурсоров для получения нанотрубок (см. рис. 2), обозначенные в работе [1] как

sheet-1 и sheet-2. Их отличие состоит в том, что в sheet-2 используется водородная пассивация.

Если на образце sheet-1 атомы водорода отсутствуют, то sheet-2, напротив, обладает пассивированными изнутри порами во избежание "оборванных" связей, что обеспечивает sp^2 гибридизацию для всех атомов углерода и улучшает стабилизацию всей молекулярной системы. Результатом сворачивания этих листов становятся нанотрубки нестандартной конфигурации рис. (см. 2), a именно C60NT1(*n*,*n*), C60NT1(n,0),C60NT2(n,n), C60NT2(*n*,0) и C60NT2(0,*n*). Последние два подтипа содержат одинаковое число атомов, но различаются пространственным расположением пор. Авторы рассмотрели системы C60NT с $n = 2 \div 5$. Структурную оптимизацию, как и расчет электронных свойств, они выполняли в программе SIESTA с помощью теории функционала плотности с использованием периодических граничных условий, воспользовавшись принятым для подобных задач уровнем теории PBE/DZP. Исследователи подтвердили устойчивость рассматриваемых углеродных нанотрубок и обнаружили, что их электронные характеристики напрямую следуют из свойств соответствующих двумерных слоев. Так, нанотрубки, свернутые из листов sheet-1 всегда получаются металлическими, а из sheet-2 - полупроводниковыми. Однако это можно поправить с помощью электрического поля. Присутствие поперечного (перпендикулярного главной оси нанотрубки) электрического поля, во-первых, деформирует нанотрубки вследствие переноса заряда, а, во-вторых, заставляет C60NT2 претерпевать переход полупроводник-металл, C60NT1 при этом сохраняют свою "металличность". Авторы придерживаются мнения, что полученные данные, в том числе возможность тонкой подстройки диэлектрической щели полем, раскрывают потенциал применения таких наноструктур в электронных устройствах будущего, а с учетом современных достижений в методах синтеза "снизу-вверх" это будущее может наступить уже скоро.

М. Маслов

1. P.V.Silva et al., Carbon (2019), https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.02.069

Пиподы как затравка для выращивания нанотрубок из черного фосфора

Фосфор может существовать в нескольких кристаллических модификациях (белый, красный, фиолетовый, черный, розовый, голубой и т.д.), отличающихся друг от друга расположением атомов и, как следствие, свойствами. Среди этих структур черный фосфор выделяется отличной электропроводностью и устойчивостью по сравнению с некоторыми другими аллотропами. В этой структуре каждый атом фосфора соединен с тремя другими, и атомы располагаются в двух слоях. Более того, нанотрубки на основе черного фосфора также демонстрируют высокую электропроводность. Однако в настоящее время традиционные методы их синтеза не привели к положительным результатам.

В работе [1] предложен новый метод самоорганизации нанотрубок черного фосфора на поверхности углеродного пипода. Метод заключается в следующем: к поверхности углеродной нанотрубки (УНТ), содержащей фуллерен С₆₀, прикрепляется угол вырезанной в форме параллелограмма наноленты черного фосфора. В этом случае возникает сильное притяжение между фуллереном в углеродной нанотрубке и нанолентой, которое активирует движение наноленты ближе к УНТ и стимулирует ее заворачивание вокруг УНТ. При этом были рассмотрены пиподы различного диаметра, содержащие от 1 до 3 фуллеренов внутри и обнаружены условия, при которых формируется устойчивая нанотрубка черного фосфора.



Рис. 1. Устойчивые системы пипод-нанолента черного фосфора. Нанотрубка была сформирована путем самосборки только на пиподе $2C_{60}$ +УНТ.

Рис. 1 иллюстрирует образование устойчивых систем пипод-нанолента черного фосфора на

примере пиподов $1C_{60}$ +УНТ(10,10) и $2C_{60}$ +УНТ(11,11) при температурах 14 и 20 К. Как видно из рисунка, наличие двух молекул фуллерена, а именно их взаимное движение, приводит к сшивке краев наноленты черного фосфора и полному ее заворачиванию вокруг пипода с формированием устойчивой нанотрубки. При этом важное влияние оказывает температура: чем выше нагрета система, тем легче активировать движение внутренних фуллеренов и соединить края наноленты черного фосфора.

Численные результаты показали: во-первых, при данной температуре транформация наноленты в нанотрубку черного фосфора происходит легче на пиподе меньшего диаметра; вовторых, увеличение температуры облегчает запуск самосборки нанотрубки; в-третьих, если фуллерены не сконцентрированы на спиральных краях изогнутой наноленты черного фосфора, большее количество фуллеренов в одной и той же УНТ не повышает вероятность образования нанотрубок.

Ю.Баимова

1. J. Cao et al., Comp. Mater. Sci. 160, 403 (2019).

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

Наноструктуры в природе. Как пауки бегают по потолку

ПерсТ не раз рассказывал о том, как пауки помогают создавать новые материалы и приборы. Так, например, цилиндрический фрагмент прозрачного паучьего шелка можно использовать как суперлинзу для видимого света [1]. Данные о структурных изменениях нити паутины при растяжении полезны для создания прочных и эластичных волокон, к тому же с высокой и регулируемой теплопроводностью (паутина имеет высокую теплопроводность, которая при растяжении нити растёт и становится лучше, чем у меди) [2]. Анализ биофотонных наноструктур, которые отвечают за ярко-синюю окраску пауков-птицеедов, помогает найти возможность улучшения экранов различных устройств, снижения вероятности бликов и потускнения [3]. Подтверждение гипотезы о возникновении "радужности" австралийских миниатюрных пауков-павлинов на трехмерной дифракционной решётке брюшных наночешуек важно для разработки миниатюрных спектрометров с высоким разрешением [4].

Недавно исследователи из Германии и Франции опубликовали новые данные об иерархической структуре волосков конечностей (ходильных ног) странствующего, или бродячего, паука Cupiennius salei* (рис. 1) [5]. Эти пауки с легкостью перемещаются по вертикальным стенам и по потолку. Конечно, такой способностью обладают и некоторые насекомые, например мухи. Но им помогает клейкое вещество, которое выделяют железы на лапках. У пауков таких желез нет, и они прикрепляются к поверхности только благодаря структуре волосков-щетинок, расположенных на кончиках ходильных ног между двумя коготками. Щетинки в основном состоят из белков и упрочняющих хитиновых волокон. Длина щетинок ~ 200-800 мкм, на каждой конечности их около 1000. Поверхность щетинок покрыта тысячами микровыростов, ответвляющихся от центрального ствола под углом ~ 80° (рис. 1a, b). На их концах находятся контактные элементы, пластинки размером ~ 1 мкм и толщиной 20 нм (рис. 1с), которые и обеспечивают высокую адгезию к поверхности за счет сил Ван-дер-Ваальса. Конечно, наличия этих контактных элементов недостаточно для того, чтобы паук мог, например, сидеть на потолке вниз головой или быстро отрывать конечности от поверхности при ходьбе. Структура щетинок должна выдерживать серьезные нагрузки.





Рис. 1. Внешний вид паука (слева) и структура щетинок: а –SEM изображение щетинки, вид снизу; b – микрофотография щетинки, вид сбоку; с – SEM изображение контактных элементов, обеспечивающих адгезию.

Новую детальную информацию о структуре и составе различных зон щетинки, обеспечивающих "сухую динамическую адгезию", авторы [5] получили благодаря использованию современных методов нанофокусной рентгеновской

синхротронной дифракции в исследовательских центрах ESRF (Франция) и DESY (Германия). Результаты широкоуглового рентгеновского рассеяния/дифракции позволили определить кристаллическую структуру хитина, плотность его распределения в разных зонах щетинки и ориентацию его микрофибрилл. Анализ данных малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) помог выявить детали распределения и ориентации структур размером ~ 100 нм.

Исследователи выяснили, что кристаллы хитина в разных зонах щетинки-волоска (см. рис. 1а) имеют разные размеры – 2.59 нм на кончике, 2.71 нм в переходной зоне и 2.66 нм в стволе. Мелкие кристаллы на кончике, вероятно, обеспечивают повышенную гибкость, и, соответственно, хороший контакт с поверхностью. В переходной, довольно узкой зоне кристаллы самые крупные, т.к. эта зона должна выдержать нагрузку при контакте щетинки с поверхностью (и при отрыве от поверхности).

На рис. 2 приведены ориентационные карты сигналов широкоуглового рентгеновского рассеяния/дифракции для кристаллического хитина в трех разных зонах (на фоне карт интенсивности SAXS, показывающих структуру соответствующей зоны щетинки с микровыростами). Плотность хитиновых волокон, которая соответствует интенсивности сигналов на рис.

2, наиболее высокая в зоне ствола и переходной зоне. Интересно, что практически все цепочки кристаллического хитина в этих зонах ориентированы вдоль продольной оси щетинки (рис. 2a, b). На кончике щетинки картина совсем другая (рис. 2c) – плотность хитина существенно ниже, и его цепочки имеют разнообразную ориентацию.

Авторы [5] считают, что именно благодаря специфическому расположению кристаллов хитина нагрузки, возникающие при контакте конечности с поверхностью и при отрыве конечности от поверхности, распределяются равномерно. Сидеть пауку на потолке "вниз головой" (его любимая поза отдыха) или на вертикальной стенке помогает наличие параллельно ориентированных хитиновых волокон, упрочняющих структуру.

Интересные результаты, по мнению авторов, можно получить, присоединяя и отрывая щетинки *in situ* на установке нанофокусной рентгеновской синхротронной дифракции для выяснения того, как при этом меняется ориентация хитиновых волокон в разных зонах. Такие эксперименты помогут в создании биомиметического "сухого клея".



Рис. 2. Ориентационные карты сигналов широкоуглового рентгеновского рассеяния/дифракции, показывающие ориентацию кристаллического хитина в разных зонах щетинки (в соответствии с цветным кругом). На заднем плане – карты интенсивности SAXS. В зоне ствола (а) и в переходной зоне (b) цепочки кристаллического хитина ориентированы вдоль продольной оси (единственная точка, соответствующая ориентации вдоль микровыроста, показана черной стрелкой на рис. 2а). На кончике щетинки (с) хитин имеет разнообразную ориентацию. Стрелками показаны точки, соответствующие ориентации вдоль микровыростов.

О.Алексеева

- 1. <u>ПерсТ 24, вып. 1/2, с. 1 (2017)</u>.
- 2. ПерсТ 19, вып. 17, с. 2 (2012).
- 3. ПерсТ 23, вып. 3/4, с. 1 (2016).
- 4. ПерсТ 25, вып. 3/4, с. 1 (2018).

5. C.F.Schaber et al., J. Roy. Soc. Interface 16, 20180692 (2019).

ФОТОНИКА

Томография прозрачных объектов: рассеяние Мандельштама-Бриллюэна для картографирования показателя преломления

Показатель преломления – основная оптическая характеристика материала - оказывается не так-то просто измеряема напрямую. Большинство методов измерения показателя преломления основаны на измерении оптической длины пути (или разности хода), что требует знания геометрических размеров образца. Для твердых тел это не является большой проблемой, но что делать, если речь идет о прозрачных включениях в жидкостях или биологических объектах? Здесь приходится привлекать не только оптические методы. Авторы статьи, недавно вышедшей в Physical Review Letters [1], предложили использовать эффект рассеяния света на звуковых колебаниях – рассеяние Мандельштама-Бриллюэна. При взаимодействии фотона с фононом - собственным колебанием кристаллической решетки – образуется рассеянный фотон с другой частотой, определяемой частотой звука, углом падения света и показателем преломления света в той области пространства, в которой происходит взаимодействие (рис. 1).



Рис. 1. Схема взаимодействия света и звука при падении света по нормали и под углом α. Направление волнового вектора фонона одинаково.

Образец помещают в конфокальный микроскоп и освещают лучом лазера, разделенным на две части – одна идет по нормали к образцу, а другая под заданным углом. Рассеянный свет собирается оптоволокном и поступает на спектрометр, который измеряет частотный сдвиг. Расчет отношения частотных сдвигов при падении по нормали и под углом позволяет исключить неизвестную частоту звука (впрочем, предполагается, что скорость звука в этих двух направлениях будет одинакова). Получается

ПерсТ, 2019, том 26, выпуск 5/6

^{*} Свое название эти пауки получили потому, что не плетут ловчих сетей, а в поисках добычи бродят по ночам. Размер пауков достигает 3,5 см, а размах ног – 20 см. Скорость при быстрой ходьбе – 10 см/сек. Cupiennius salei подробно изучены и широко используются в научных целях (а некоторые любители держат и даже разводят их дома).

расчетная формула для локального показателя преломления образца, в которую входит заданный угол падения и экспериментально полученное отношение частотных сдвигов. Фокусируя луч лазера на разные участки образца, можно получить картину распределения показателя преломления, разрешение которой определяется размером фокального пятна. На рис. 2 приведен пример такой картины для капли фотополимера. Разрешение картины составило 5.3 × 3.9 мкм в плоскости и 33 мкм вдоль оптической оси.



Рис. 2. Результаты эксперимента: распределение показателя преломления капли фотоактивируемого полимера (n=1.56)В метаноле (n=1.329) в горизональной (XY) И вертикальной (XZ) плоскостях (для сравнения также приведена микрофотография капли).

Предложенный метод исследования оптических свойств материалов представляется весьма перспективным и, скорее всего, будет активно применяться на практике.

3.Пятакова

1. A.Fiore et al., Phys. Rev. Lett. **122**, 103901 (2019).

ДЛЯ ПРАЗДНОГО УМА

Скотч как источник вдохновения физиков: теперь изучаем скрип

С истории о клейкой ленте (в России называющейся скотчем) начинается любой журналистский рассказ о графене. Менее известным, но также распространенным сюжетом научнопопулярных заметок является свечение, наблюдаемое в темноте при разматывании скотча в месте его отрыва от катушки. В недавней же статье [1] исследователи из нескольких французских университетов в сотрудничестве с новосибирским Институтом гидродинамики решили исследовать звук разматывающейся ленты скотча. Если у взрослых людей этот скрипящий звук рождает приятные ассоциации с покупкой новой бытовой техники или мебели, то у детей и животных он может вызывать заметное беспокойство дискомфорт. Интернет изобилует видеороликами с котами, рефлекторно реагирующими на разматывающийся скотч широким открытием пасти и высовыванием языка. Похожим образом они реагируют и на проведение пальцем по зубчатому краю расчески, т.е. дело здесь в прерывистом характере звука.

Действительно, процесс отлипания ленты от поверхности является примером динамической неустойчивости: даже если тянуть за конец ленты с одинаковой силой, все равно отрыв ленты на микроскопическом уровне будет происходить рывками: периоды натяжения ленты T будут отделены друг от друга короткими временными интервалами "разгрузки", при которых скачком от поверхности отделяются фрагменты ленты длиной A порядка десятых долей миллиметра (см. рис.). Связь между величинами A и T как раз и исследовали в работе [1].



Зависимость положения точки отрыва клейкой ленты от времени. На вставке приведены кадры из видеозаписи отрывающейся ленты. Вертикальной обоюдоострой стрелкой на вставке показана величина *A*.

Французские ученые подошли к делу основательно: взяли клейкую ленту 3M Scotch 600 с хорошо исследованными в литературе характеристиками, для равномерного натяжения ленты использовали бесщеточный электродвигатель с высокой стабильностью скорости вращения, процесс отрыва снимали на высокоскоростную (300 тысяч кадров в секунду) камеру с микрообъективом, позволяющим получать разрешение 10мкм. Измерения проводили при различных параметрах длины и угла наклона ленты. Полученные статистические данные надежно свидетельствуют, что амплитуда неустойчивости А зависит от периода неустойчивости Т по закону кубического корня: А~Т^{1/3}, с коэффициентом пропорциональности, зависящим от угла наклона, изгибная жесткость и погонной массы ленты. Теоретическая модель, приведенная в [1], позволяет свести эту закономерность к простому следствию закона сохранения энергии: запасенная в период натяжения упругая энергия обратно пропорциональная А³, равна кинетической энергии при отрыве, т.е. произведению квадрата скорости $(A/T)^2$ и пропорциональной А массы фрагмента ленты.

Практическим следствием подобных изысканий может быть снижение шума, производимого разматывающимися лентами на производстве: сильная, кубическая, зависимость периода неустойчивости от длины отрывающегося фрагмента позволяет радикально уменьшить время и сделать процесс отделения клейкой ленты от поверхности более равномерным.

А. Пятаков

1. V.De Zotti et al., Phys. Rev. Lett. **122**, 068005 (2019).

КОНФЕРЕНЦИИ

XVII Конференция "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления", 6 июня 2019 г., г. Москва, г. Троицк

Конференция пройдет в Институте физики высоких давлений РАН (г. Троицк), предполагаются устные выступления (15-20 минут) и постерная сессия. Для участия необходимо зарегистрироваться на сайте конференции: https://form.jotformeu.com/dasalam/strongcorrelation_2019.

В связи с необходимостью издания сборника тезисов, просьба прислать тезисы докладов (до 1 страницы текста, в формате Word) через сайт конференции до **15 апреля 2019 г.**

Отбор докладов для устных выступлений будет произведен Оргкомитетом Конференции на основе представленных тезисов докладов.

Дополнительная информация:

Алла Евгеньевна Петрова <u>аpetrova@hppi.troitsk.ru</u> Дениса Александровича Саламатина <u>dasalam@gmail.com</u>.

Экспресс-бюллетень ПерсТ издается совместной информационной группой ИФТТ РАН и НИЦ «Курчатовский институт»

Главный редактор: И.Чугуева, e-mail: <u>ichugueva@yandex.ru</u> Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин В подготовке выпуска принимали участие О.Алексеева, Ю.Баимова, М.Маслов, А.Пятаков, З.Пятакова Выпускающий редактор: И.Фурлетова Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64^a