

В этом выпуске:

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Динамическое термоодеяло по мотивам кожи кальмара

Эффективное терморегулирование необходимо для работы многих современных устройств, используемых в электронной промышленности, аэрокосмической отрасли, медицине и др. С точки зрения снижения энергопотребления на обогрев/охлаждение помещений большой интерес представляет персональное терморегулирование, которое могут обеспечить новые “умные” ткани. Такие материалы в первую очередь должны отражать ИК излучение человека. Широко известно “космическое”, или термическое, одеяло, разработанное для NASA еще в 1964 г. Металлизированная плёнка, из которой изготавливают термоодеяла, способна отражать до 97% тепла, излучаемого объектом. К сожалению, “космическое” одеяло и другие подобные системы не реагируют на изменение условий окружающей среды. Разработанные до настоящего времени варианты активного терморегулирования довольно сложные и требуют наличия внешних источников механической или электрической энергии. Например, предложена ткань с сетчатыми покрытиями из серебряных нанопроволок или углеродных нанотрубок (см. Перст [1]). Такой материал отражает ИК излучение человека и обеспечивает дополнительный обогрев при присоединении источника электропитания.

Недавно ученые из Univ. of California, Irvine и Under Armour Inc. (США) [2] представили новую разработку – термоодеяло с изменяемыми свойствами (рис. 1). Интересно, что вдохновили их кальмары, способные практически мгновенно менять окраску от белой до красно-фиолетовой (глубоководных кальмаров Гумбольдта даже называют “красными дьяволами”). Что общего между изменением цвета и терморегулированием? Ответ в структуре кожи. У кальмаров (и некоторых других головоногих моллюсков) в одном из слоев кожи имеются хроматофорные комплексы, состоящие из хроматофоров и мышечных и нервных клеток. Внутри хроматофоров в специальных мешочках находятся пигменты красного, желтого и коричневого цвета (рис. 1c). Пропускание света и, соответственно, окраска меняются благодаря тому, что под воздействием мышечных клеток пигментные клетки либо растягиваются в плоские диски, либо сжимаются до точечных размеров (рис. 1d). Процесс контролируют нервные клетки, и изменение цвета может происходить очень быстро.

Этот механизм и использовали авторы [2] для усовершенствования статического термоодеяла. Они синтезировали композит из прозрачной для ИК излучения полимерной пленки и слоя медных наностолбиков (рис. 1e, f).

И далее ...

3 Газоанализатор на висмутене

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

4 Фуллерены для Тиффани

МУЛЬТИФЕРРОИКИ

6 Магнетизм доменной стенки в сегнетоэлектрике или магнитоэлектрическая “сказка наоборот”

ТОРЖЕСТВО

7 100-летний юбилей академика Исаака Марковича Халатникова

8 Нобелевская премия 2019

Процесс синтеза схематично показан на рис. 2. Сначала на подложке методом электронно-лучевого осаждения получают наноструктурную пленку меди, затем поверх нее наносят по-

лимерную пленку, и полученный композит отделяют от подложки. Внизу приведены SEM изображения нано- и микроструктуры медной пленки.

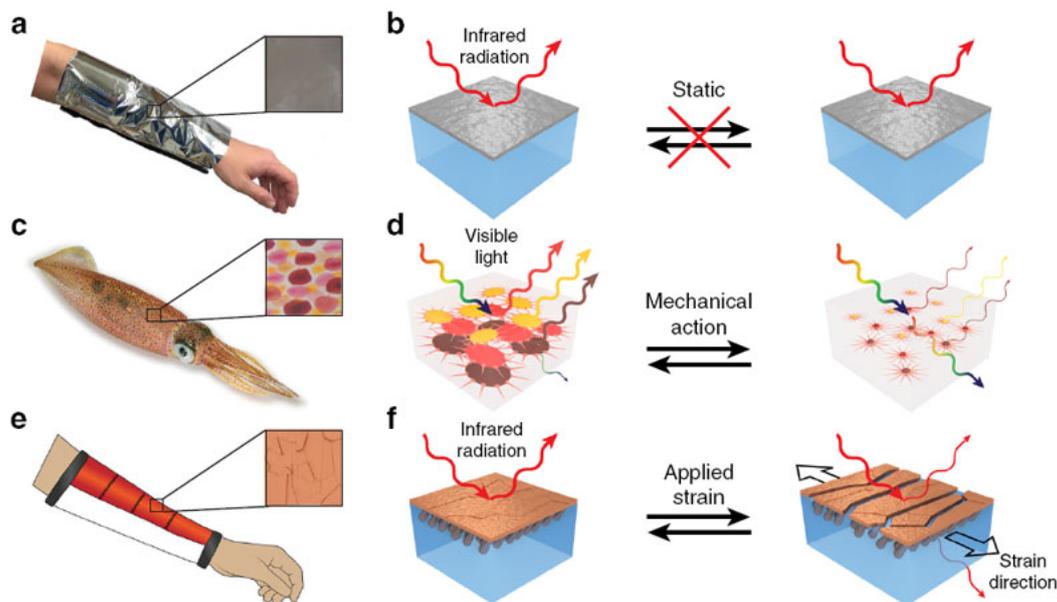


Рис. 1. Принципы функционирования регулируемого термоодеяла: а – статическое космическое одеяло на руке человека; б – полимерный материал со сплошным металлическим покрытием (напр., Al) отражает ИК излучение независимо от условий окружающей среды; с – кальмар и хроматофоры в слое его кожи; d – хроматофоры в прозрачной для видимого света матрице под действием мышечных клеток растягиваются (слева) в плоские диски или сжимаются (справа) до точечных размеров (при этом меняется пропускание и отражение света определенных длин волн); е – композитный материал на руке человека; f – приложенное усилие меняет структуру доменов наружного слоя от плотной (слева) до разреженной (справа), регулируя пропускание и отражение ИК излучения (т.е. тепла).

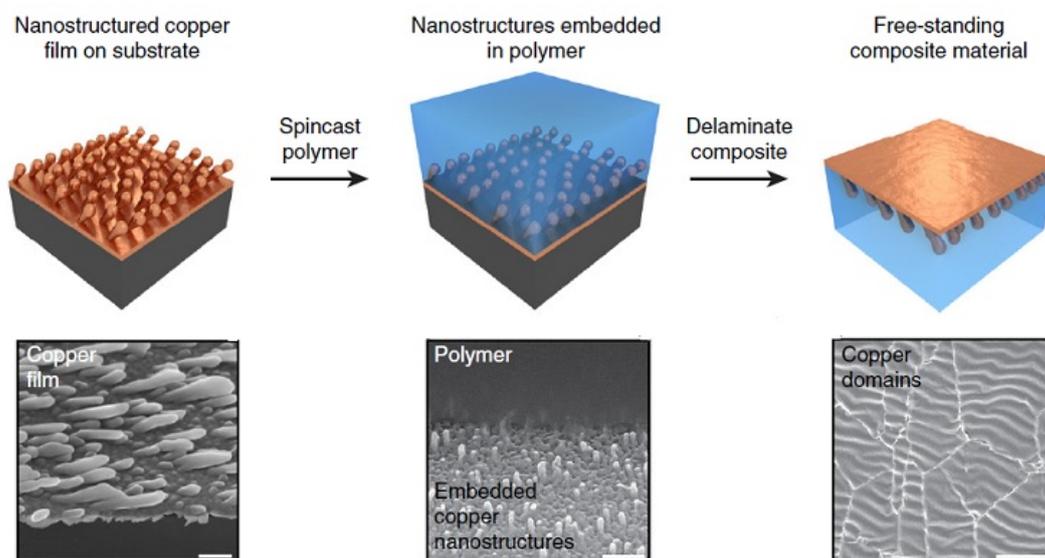


Рис. 2. Вверху: синтез композита – сначала на подложке методом электронно-лучевого осаждения получают наноструктурную пленку меди, затем поверх нее наносят полимерную пленку и, наконец, полученный композит отделяют от подложки. Внизу: SEM изображения: наноструктурной медной пленки (масштаб 200 нм), медной наноструктуры в полимерном слое (масштаб 500 нм), доменов медной пленки (масштаб 10 мкм).

Полимерный слой композита, пропускающий ИК излучение, имитирует прозрачный для видимого света слой кожи кальмара, в котором

находятся хроматофоры, а домены наноструктурной Cu пленки – сами хроматофоры. Поток тепла (например, от кожи человека) можно

ПерсТ, 2019, том 26, выпуск 19/20

регулировать, прикладывая механическое усилие и раздвигая домены (рис. 3).

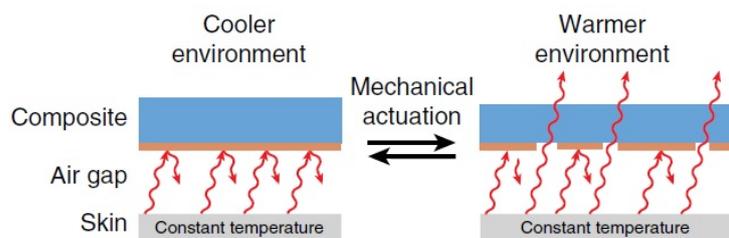


Рис. 3. Регулирование путем растяжения-сжатия потока тепла от кожи человека в зависимости от температуры окружающей среды.

После различных испытаний композита ученые сконструировали из него “рукав” и перешли к проверке на людях (рис. 4). Специальные застежки позволяли растягивать композит.

Был также сделан аналогичный рукав из “космического” одеяла. Для контроля одна рука во

всех случаях оставалась неприкрытой. С помощью ИК камеры регистрировали исходящий поток тепла; также измеряли температуру рук. Температура воздуха в комнате, где находился 24-летний испытуемый, составляла 17.5-18.5°C. Полученные результаты показали, что рукав из композита при нулевом растяжении отражает внутрь практически всё тепло руки, так же, как и рукав из “космического” одеяла (рис. 4b, c). При этом температура поднимается ~ на 1 градус (по отношению к температуре неприкрытой руки). При растяжении композитного рукава медные домены раздвигаются, и часть тепла выходит наружу (рис. 4d, e, f). Температура при 30% растяжении поднимается всего на 0.3 градуса, а при 50% растяжении – на 0.1 градуса, т.е. в 10 раз меньше, чем для статического “космического” одеяла.

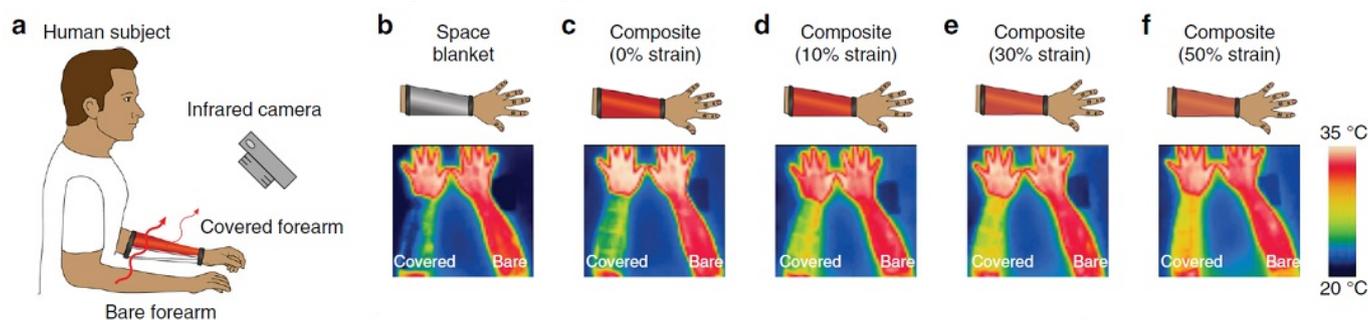


Рис. 4. Регулирование температуры тела с помощью композитного рукава; **a** – схема детектирования исходящего потока тепла и измерения локальной температуры человека; **b** – рисунок руки в рукаве из “космического” одеяла; **c, d, e, f** – рисунки рук в композитном рукаве при растяжении 0%, 10%, 30% и 50%, соответственно (под рисунками приведены соответствующие ИК-изображения).

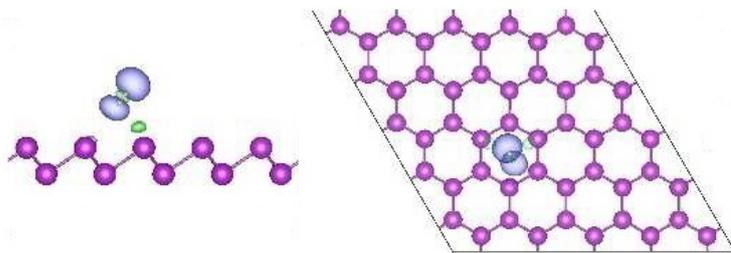
Таким образом, измерения продемонстрировали, что пользователь может по желанию регулировать количество пропускаемого тепла в реальном времени. Композитный материал имеет невысокую стоимость, он очень лёгкий, износостойкий, допускает многократное растяжение-сжатие. Состав композита для разработки на его основе комфортной одежды можно оптимизировать. Но, конечно, полученные авторами [2] результаты важны не только для обеспечения персонального терморегулирования, но и для решения задач энергопотребления в целом.

О.Алексеева

1. [ПерсТ 22, вып. 13/14 с.3 \(2015\).](#)
2. *E.M.Leung et al., Nature Commun. 10, 1947 (2019).*

Газоанализатор на висмутене

В работе [1] исследователи из России, Сингапура и США систематически изучили влияние молекул различных газов (CO, NO, NO₂, H₂ и NH₃) на электронную структуру и химическую активность висмутена. Висмутен – это недавно полученный материал, относящийся к классу двумерных кристаллов, как и хорошо всем известный графен. Из названия следует, что висмутен представляет собой атомарный слой висмута, при этом его структура более близка к силицину, нежели к графену, другими словами, атомы висмута в висмутене не лежат в одной плоскости (см. рис.). Авторы выполнили компьютерное моделирование процессов физсорбции малых молекул на поверхности висмутена с помощью теории функционала плотности в программе VASP с использованием функционалов PBE и HSE06, учитывая слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие.



Вид сверху и сбоку молекулы водорода, адсорбированной на поверхности висмутена, с изображением изоповерхности зарядовой плотности. Зеленый цвет соответствует области накопления электронного заряда, а синий – области уменьшения.

Они вычислили энергетические, электронные характеристики и оценили перенос заряда для таких систем. В процессе проведения расчетов учитывались различные ориентации молекул над поверхностью материала и рассматривались все возможные “адсорбционные узлы”: над центром шестиугольника, над серединой межатомной $Vi-Vi$ связи и непосредственно над атомом висмута. В итоге результаты расчетов предсказывают сильное взаимодействие между висмутом и молекулами газов. При этом молекулы CO , NO и NO_2 примерили на себя роль акцепторов заряда, а молекула NH_3 проявила себя донором, также, как и молекулярный водород. Авторы отдельно отмечают, что адсорбция NO и NO_2 приводит к заметным изменениям в зонной структуре висмутена вблизи уровня Ферми, а величина энергии адсорбции, которая определялась как разница полной энергии системы висмутена с адсорбатом и отдельных составляющих, для этих молекул имеет наиболее высокое по модулю значение. Подводя итог, авторы отмечают, что весь комплекс характеристик висмутена позволит использовать его не только в качестве газоанализатора оксида и диоксида азота, но и для хранения и транспортировки водорода. Поскольку висмутен уже экспериментально получен, то все это может оказаться делом ближайшего будущего.

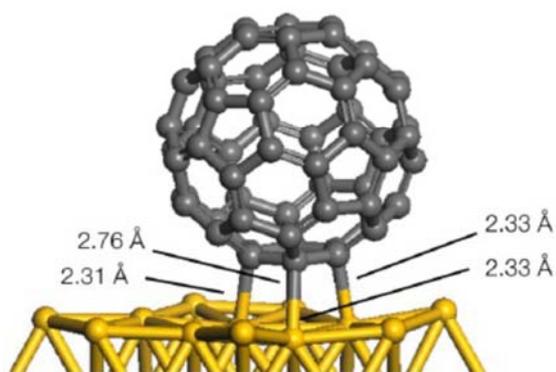
М.Маслов

I. S.Kh.Khadiullin et al., ChemistrySelect 4, 10928 (2019).

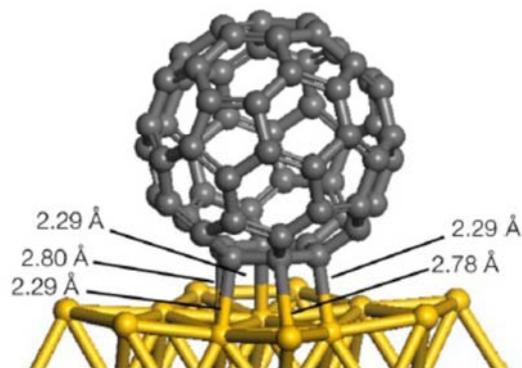
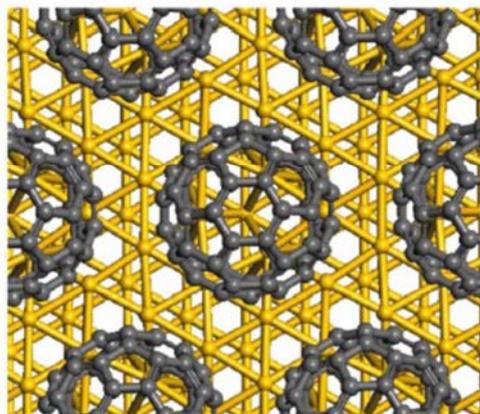
ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Фуллерены для Тиффани

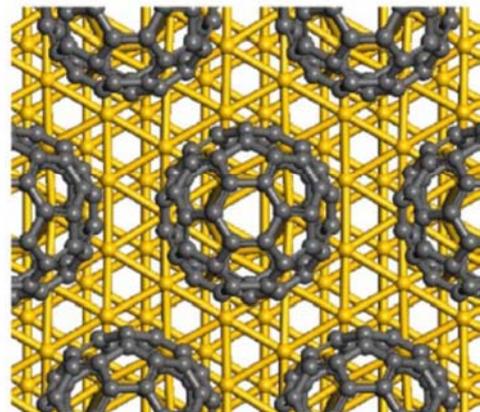
Исследователи из Inst. Fisica, Univ. Nacional Autonoma Mexico (Мексика) [1] детально рассмотрели процессы адсорбции фуллеренов на поверхности золота. В качестве целевого объекта они выбрали широко распространенный бакибол C_{60} , а золото моделировали как методом конечных кластеров, так и с использованием периодических граничных условий. Расчеты “из первых принципов” электронной структуры выбранных материалов авторы выполняли в рамках теории функционала плотности DFT в программном пакете ADF2013, используя функционал PBE и учитывая дисперсионные поправки Гримме D3 для учета слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия. По словам самих исследователей, они преследовали две основные цели. Во-первых, оценить энергии адсорбции фуллеренов на поверхности золота и, во-вторых, установить характер влияния металлической подложки на адсорбированную молекулу C_{60} на основе рассчитанных рамановских спектров. Итак, авторы разместили монослой фуллеренов C_{60} в фазе $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R30^\circ$ на поверхности $Au(111)$, составленной из двух или трех слоев, таким образом, чтобы каждая сверхъячейка содержала лишь один фуллерен (см. рис.). Инфракрасные и рамановские интенсивности они определяли с помощью расчетов электрических дипольных моментов и тензора поляризуемости, соответственно. Для получения рамановских спектров авторы построили семейство двухслойных кластеров золота в виде пластин, которые и взаимодействовали с C_{60} : Au_{24} , Au_{32} и Au_{50} . Меньший из кластеров Au_{24} по сути представляет собой элементарную ячейку, которая используется в расчетах с периодическими граничными условиями, а остальные два Au_{32} и Au_{50} основаны на (4×4) и (7×7) срезах двухслойной $Au(111)$, соответственно. Это позволило авторам сравнить рамановские спектры от небольшого Au_{24} со сравнительно крупными похожими на реальную поверхность $Au(111)$ системами. В итоге авторы установили, что единственным механизмом адсорбции фуллере на всегда является ковалентное связывание гексагональной грани последнего с поверхностью золота (см. рис.).



ГПУ



ГЦК



Структура монослоя C_{60} в фазе $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R30^\circ$, адсорбированного на золотой подложке в ГЦК и ГПУ расположении.

При этом они учитывали два возможных расположения C_{60} на Au(111): ГЦК и ГПУ, обозначенные в соответствии с типом упаковки атомов золота непосредственно под фуллереном. ГПУ-область является наиболее энергетически выгодным адсорбционным центром при использовании трехатомных слоев золота для точного представления поверхности Au (111). Энергия адсорбции, определяемая как разность между полной энергией системы $C_{60}/Au(111)$ и энергиями “чистого золота” и изолированного фуллерена, в этом случае составляет 2.40 эВ. К слову, величина энергии адсорбции для ГЦК-области ненамного меньше и равна 2.31 эВ. Рассчитанный в рамках DFT-D3 профиль рамановских интенсивностей указывает на достаточно сильное взаимодействие между молекулой фуллерена C_{60} и золотой подложкой. Полученные данные содержат характерные частотные сдвиги, которые могут быть связаны с переносом заряда от подложки к фуллерену, что согласуется с экспериментальными результатами, полученными в условиях сверхвысокого вакуума с использованием локально-усиленной рамановской спектроскопии (TERS).

Авторы отмечают, что “фуллерены в золоте” – это сам по себе достаточно интересный материал, однако не дают никаких рецептов его практического использования. Немного пофантазировав, можно предположить, что от его широкого распространения вполне может выиграть ювелирная промышленность. Быть может, являясь углеродным аллотропом, фуллерены частично вытеснят бриллианты в украшениях, которые мы впоследствии увидим в витринах старейшего ювелирного магазина Тиффани на Манхэттене, на углу Пятой авеню и 57-ой улицы. Хотя вряд ли они будут обладать таким же притягательным блеском.

М. Маслов

1. C.J.Villagómez et al., Comput. Mater. Sci. 171, 109208 (2020).

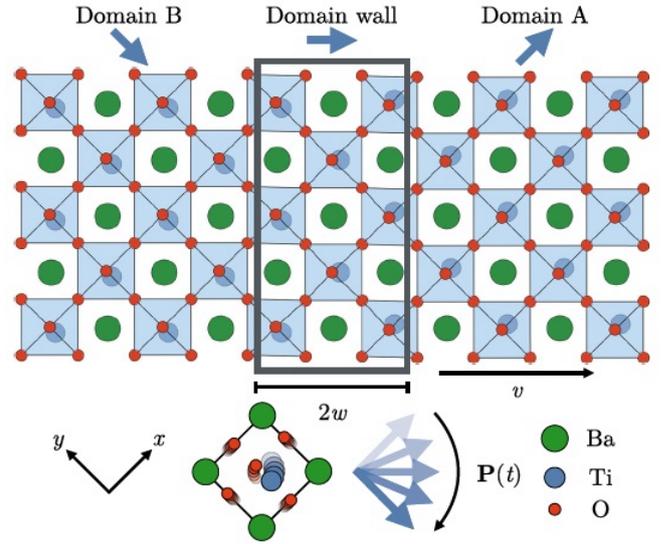
МУЛЬТИФЕРРОИКИ

Магнетизм доменной стенки в сегнетоэлектрике или магнитоэлектрическая “сказка наоборот”

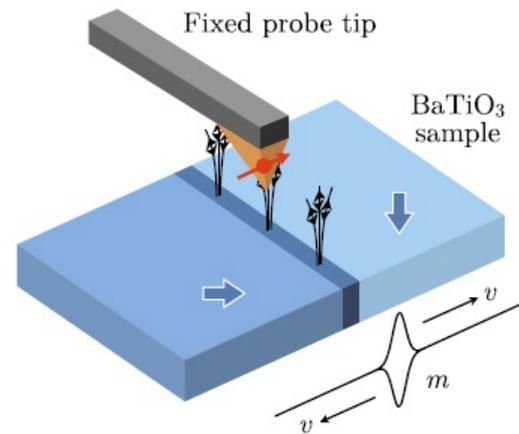
В литературе есть сюжетный прием, состоящий в инвертировании ролей и характеристик персонажей: положительные и отрицательные герои меняются местами, большие персонажи становятся маленькими и наоборот. Примером такой “истории наизнанку” может служить рассказ “Вождь краснокожих” О’Генри, в котором незадачливые похитители оказываются в роли жертв их малолетнего заложника. Неизвестно, вдохновил ли этот рассказ американско-швейцарский коллектив авторов, но идея их статьи [1] кажется пересказом другого сюжета про доменную границу [2], в котором магнитные величины поменялись местами с электрическими, а пространственные координаты – с временными.

В начале 80-х годов прошлого века В.Г. Барьяхтаром и соавторами [2] было предсказано существование неоднородного магнитоэлектрического эффекта, т.е. наличие у магнитной доменной границы электрической поляризации за счет пространственной модуляции намагниченности $\mathbf{P} \sim [\mathbf{M} \times [\nabla \times \mathbf{M}]]$. Эта же формула, записанная “наизнанку”, означает возникновение намагниченности при изменении электрической поляризации $\mathbf{M} \sim [\mathbf{P} \times \partial_t \mathbf{P}]$, например, при движении доменной границы в сегнетоэлектрике [1]. Последнее выражение, записанное по всем правилам симметрии, содержит векторное произведение, поэтому границы изинговского типа, обычно реализующиеся в сегнетоэлектрике, не смогут стать источником намагниченности: в них электрическая поляризация уменьшается по модулю, но не изменяется по направлению. Магнитоэлектрическими свойствами будут обладать только доменные стенки, подобные магнитным, в которых параметр порядка разворачивается в пространстве (рис. 1а).

Для обнаружения эффекта авторы [1] предлагают метод, схожий с использованным ранее в магнетиках для обнаружения неоднородного магнитоэлектрического эффекта [3] — с помощью иглы сканирующего зондового микроскопа. Только в соответствии с правилами игры в “сказку наоборот”, вместо электрически заряженной иглы предлагается использовать магнитный зонд (рис. 1б).



а



б

Рис. 1. а - Структура 90-градусной доменной границы Нееля в титанате бария (смещения ионов преувеличены в целях наглядности); б - предлагаемая схема эксперимента по обнаружению магнитного момента движущейся доменной стенки в сегнетоэлектрике [1].

Прохождение сегнетоэлектрической доменной границы под иглой должно сопровождаться импульсом магнитного поля, действующего на иглу. Поскольку даже при скорости доменной границы 4 км/с, приближающейся к скорости звука в материале, магнитный момент в расчете на кристаллическую ячейку составляет всего несколько десятков миллионных долей магнетона Бора. Для детектирования столь слабого магнитного поля нужно использовать не обычный зонд магнитного силового микроскопа, а сверхчувствительный – на азотзамещенных вакансиях (NV-центрах) в алмазе. С помощью такого метода ранее было визуализировано пространственное распределение слабого ферромагнетизма в спиновой циклоиде феррита висмута, о чем уже рассказывалось в Перст [4].

Заметим, однако, что в том случае детектировались магнитные моменты и поля на 3-4 порядка большие. Хотя авторы [1] и утверждают, что величины магнитных полей находятся в пределах чувствительности метода, обнаружение новой разновидности магнитоэлектрического эффекта на доменных границах, несомненно, представляет вызов для экспериментаторов.

А. Пятаков

1. *D.M.Juraschek et al., Phys. Rev. Lett. 123, 127601 (2019).*
2. *В.Г.Барьяхтар и др, Письма в ЖЭТФ 37, 565 (1983).*
3. *A.S.Logginov et al., Appl. Phys. Lett. 93, 182510 (2008).*
4. [ПерсТ 24, вып.19/20, с. 4 \(2017\).](#)

ТОРЖЕСТВО

100-летний юбилей академика Исаака Марковича Халатникова

17 октября физическая научная общественность отметила 100-летний юбилей выдающегося физика-теоретика академика Исаака Марковича Халатникова.



Исаак Маркович был учеником Льва Ландау, работал вместе с ним над созданием атомной бомбы, а после смерти учителя создал и почти тридцать лет, с 1965 по 1992 год, возглавлял Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау. Ему удалось быть директором института и при этом продолжать заниматься наукой.

Исаак Маркович внес основополагающий вклад в теорию сверхтекучести и квантовую электродинамику, являющихся основой для современного понимания макроскопических квантовых явлений и природы фундаментальных взаимодействий. Его книга “Введение в теорию сверхтекучести” стала учебником во всех университетах мира.

Исследования И.М. Халатникова по космологии нашли широкое применение в астрофизике и послужили развитию научной мысли о Вселенной и ее структуре.

Исаак Маркович воспитал целую плеяду учеников, среди которых не только кандидаты и доктора наук, но и члены Академии.

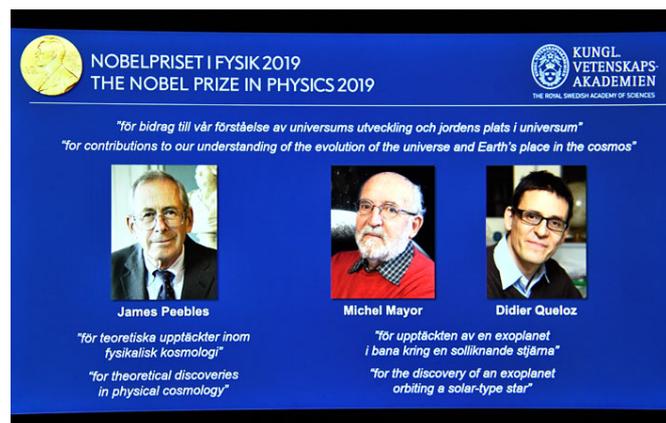
***ПОЗДРАВЛЯЕМ Исаака Марковича с
ЮБИЛЕЕМ!***

*Желаем крепкого здоровья, бодрости духа,
благополучия, творческих успехов и талантливых учеников!*

Нобелевская премия 2019

С 7 по 14 октября в Стокгольме прошла 118-я Нобелевская неделя, на которой стали известны имена лауреатов Нобелевской премии в области медицины и физиологии, физики, химии, премии мира и экономики.

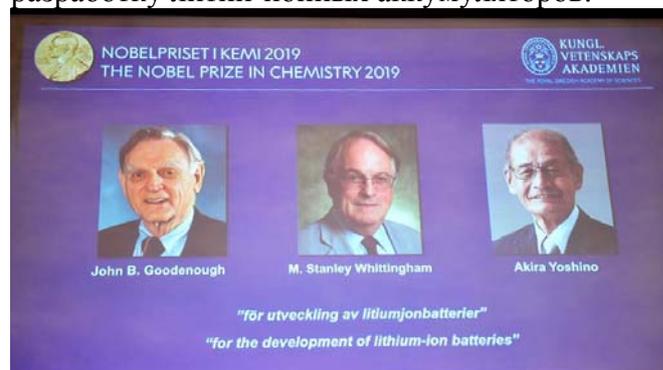
По физике - канадцу Джеймсу Пиблзу (James Peebles) – за “теоретические открытия в физической космологии” и представителям Швейцарии Мишелю Майору (Michel Mayor) и Дидье Кело (Didier Queloz) “за открытие экзопланеты, вращающейся вокруг звезды солнечного типа”.



Пиблз более двух десятков лет работал над теорией, которая стала основанием современного понимания истории Вселенной. В частности, он работал над моделью Большого взрыва.

Кело и Майор занимались поиском новых миров в нашей галактике. В 1995 году они нашли первую планету вне нашей Солнечной системы, вращающуюся вокруг орбиты звезды 51 Пегаса (Гельветиос). Их открытие стало началом революции в астрономии и за прошедшее время в Млечном пути нашли более 4 тыс. экзопланет.

По химии - американские ученые Джон Гуденаф (John B. Goodenough), Стенли Виттингхэм (M. Stanley Whittingham) и японец Акира Йошино (Akira Yoshino). Премия присуждена за разработку литий-ионных аккумуляторов.



Литий-ионные аккумуляторы есть практически в каждом современном электронном устройстве, будь то смартфон, ноутбук или электрокар. Это накопители энергии, принцип работы которых основан на электрохимических реакциях окисления металлического лития, который входит в состав анода. При разрядке литий окисляется и в форме катиона движется к катоду, при зарядке происходит обратный процесс: под действием приложенного электрического напряжения катионы лития выходят из катода и перемещаются к аноду, где происходит восстановление. Разработка литий-ионных аккумуляторов началась в 1970-1980-х годах.

В последние годы эксперты неоднократно предсказывали присуждение Нобелевской премии разработчикам литий-ионных аккумуляторов.

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