

В этом выпуске:

ФУЛЛЕРЕНА И НАНОТРУБКИ

Фуллереновые колоссы из сажи

Авторы работы [1] представили интересную методику получения изолированных гигантских фуллеренов C_n с $n > 100$. Подход отличается сравнительной простотой. Исходным сырьем является обыкновенная содержащая фуллерены сажа, полученная с помощью дугового разряда. Затем наиболее распространенные фуллерены C_{60} и C_{70} авторы экстрагировали с помощью кипящего толуола и помещали получившиеся образцы в кварцевые трубки, которые впоследствии нагревали в барабанной печи. Реакция протекала в динамическом вакууме < 0.1 торр, обеспечивая среду, которая удерживала пары углерода в минимуме. После нагрева кварцевые трубки закачивали в воду, что позволяло достаточно быстро охладить образец до комнатной температуры. Авторы подтвердили увеличение размеров фуллеренов в конденсированном состоянии с помощью ряда методов. Так, масс-спектрометрия показала рост их средней массы, а просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения подтвердила наличие замкнутых крупных фуллереновых клеток. Кроме того, из анализа масс-спектров высших фуллеренов авторы пришли к выводу, что имеет место интеграция одного, двух или трех атомов кислорода в структуру фуллеренов. Известно, что взаимодействие фуллеренов с воздухом приводит к хемосорбции кислорода на фуллереновую клетку, и, по мнению авторов, кислород может играть существенную роль в образовании высших фуллеренов, ускоряя процесс коалесценции. Дополнительное молекулярно-динамическое моделирование, проведенное в программном пакете LAMMPS, частично этот факт подтверждает (см. рис.).

К слову, видео молекулярной динамики доступно в электронной версии статьи на сайте публикации. Однако авторы особо отмечают, что коалесценция является действенным механизмом понижения кривизны замкнутых углеродных структур, что также способствует образованию высших фуллеренов. В конечном итоге исследователи рассчитывают, что дополнительная оптимизация разработанной ими методики, а также возможное объединение современных подходов к получению гигантских фуллеренов с возможностью варьирования их размеров откроет множество новых перспективных технологий в физикохимии углеродных наноструктур.

И далее ...

- 2 Наногипертермия поможет в лечении опухолей

НАНОМАТЕРИАЛЫ

- 5 Борофен – будущая основа водородной энергетики?

ВЕСТИ С КОНФЕРЕНЦИЙ

- 6 Международная балтийская конференция по магнетизму IBCM-2017

КОНФЕРЕНЦИИ

- 7 XXIV International Symposium on the Jahn-Teller Effect, 24th-29th June 2018, Santander, Spain

В Академии новый президент

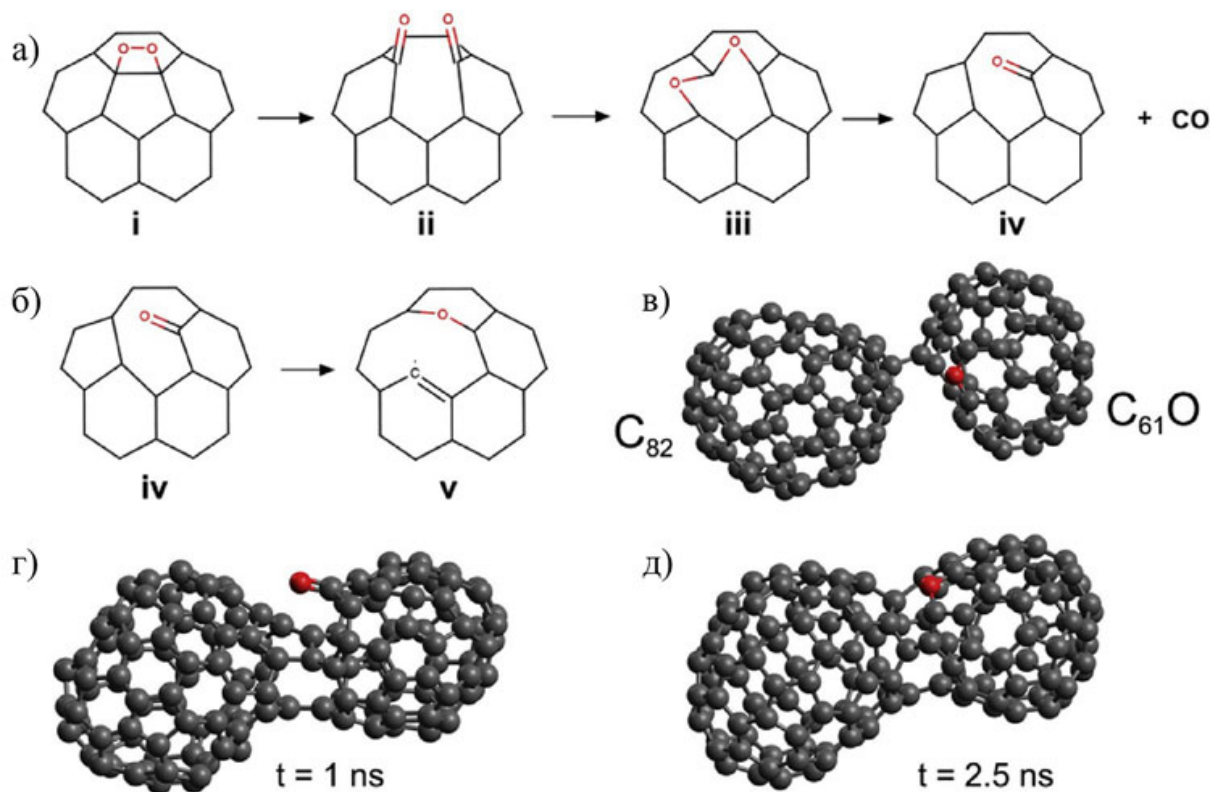


Иллюстрация результатов молекулярно-динамического моделирования: а - интеграция кислорода в структуру фуллерена; б - при нагревании структуры было обнаружено ее раскрытие и формирование эпоксидного мостика, приводящего к появлению активного углеродного радикала; в - начальная конфигурация для коалесценции фуллерена C_{82} и димера $C_{61}O$; г - промежуточная конфигурация, содержащая карбонильную группу; д - интеграция кислорода с образованием эпоксидной группы.

М. Маслов

1. J.W.Martin et al., Carbon 125, 132 (2017).

Наногипертермия поможет в лечении опухолей

Французские исследователи предложили метод коррекции микросреды опухоли, способный повысить эффективность лечения [1]. Метод основан на локальном нагреве, возникающем при лазерном воздействии на внедрённые в опухоль углеродные нанотрубки (УНТ).

Известно, что увеличение жёсткости опухоли, обусловленное аномальным изменением структуры внеклеточного матрикса (ВКМ)* и одного из его основных компонентов коллагена, свидетельствует о её злокачественности. Но это не просто пассивный маркер. Жёсткий плотный внеклеточный матрикс способствует росту опухоли, образованию метастазов и кроме того создает физический барьер, который препятствует доставке диагностических и лекарственных средств. Для разрушения этого барьера обычно используют специфические химические препараты, которые часто оказывают нежелательное воздействие на здоровые ткани. В качестве альтернативной стратегии рассматри-

вают физические методы, например, фототермическую терапию (ФТТ) на основе наноматериалов (наночастиц золота, углеродных нанотрубок, оксида графена). Однако до сих пор в центре внимания исследователей было использование локальной гипертермии для повышения проницаемости кровеносных сосудов с целью доставки из них лекарств в опухоль. Авторы [1] предположили, что ещё более важным является изучение воздействия ФТТ на внеклеточный матрикс – локальный нагрев, вызванный фотоактивными наноматериалами, может нормализовать микроокружение клеток опухоли и привести к её размягчению. Для проверки своего предположения французские ученые исследовали изменение жёсткости и развитие эпидермальной карциномы мыши в условиях мягкой гипертермии ($43^{\circ}C$, 15 мин) и термической абляции ($52^{\circ}C$, 3 мин) (рис. 1). Многостенные углеродные нанотрубки длиной ~ 400 нм и диаметром 20-30 нм вводили в опухоль путем инъекции суспензий. Для облучения использовали 808 нм диодный лазер с мощностью излучения 0.3 и 1 Вт/см² для мягкой гипертермии и термической абляции, соответственно. Для каждого режима проводили два сеанса лазерного воздействия с интервалом

в 24 ч. Температуру определяли с помощью ИК-термометрии, а для количественной оценки жёсткости использовали эластографию сдвиго-

вой волны, возникающей под действием ультразвука.

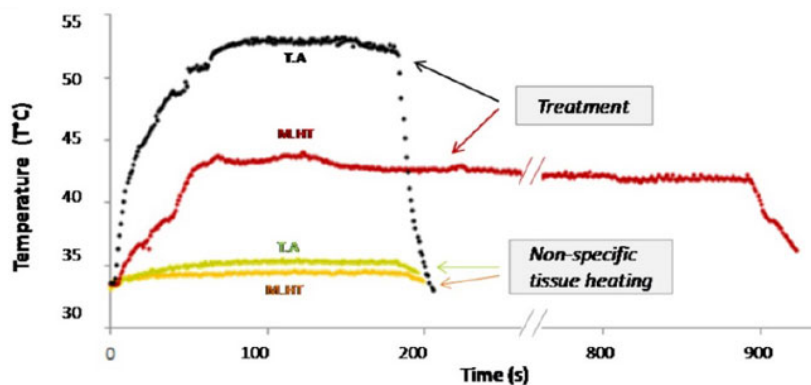


Рис. 1. Фототермическое воздействие с использованием УНТ. Лазерное излучение 808 нм. Справа: изменение температуры на поверхности при термической абляции (Т.А), мощность излучения 1 Вт/см² (черный цвет), и при мягкой гипертермии (М.НТ), мощность 0.3 Вт/см² (красный цвет). Желтым цветом внизу показано изменение температуры при воздействии излучения в тех же режимах (Т.А и М.НТ) на опухоль, не содержащую нанотрубок.

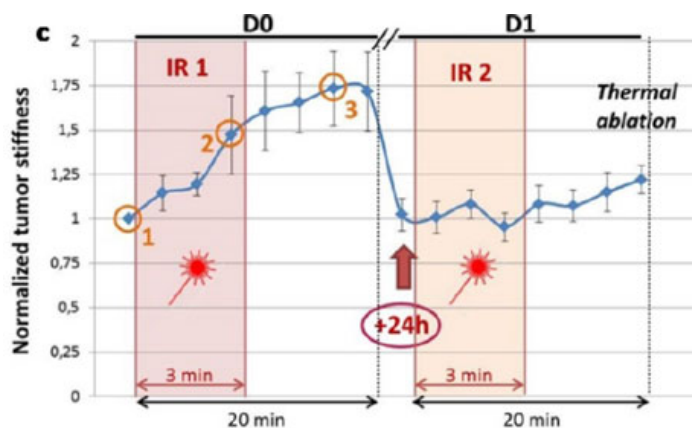
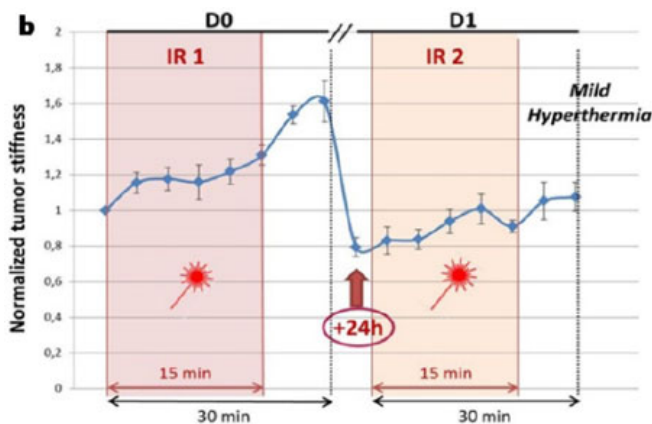
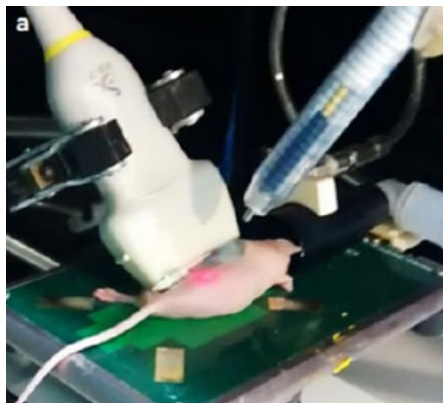


Рис. 2. Измерение жёсткости *in vivo* в реальном времени: а - экспериментальная установка; в и с – изменение жёсткости для режима мягкой гипертермии и термической абляции, соответственно.

Эластография – новейшая технология в ультразвуковой диагностике. Внедрение её в практику началось около 2010 года. Упругие свойства ткани оцениваются по деформации под нагрузкой (компрессионная эластография) или в ре-

зультате анализа появляющихся при этом сдвиговых волн (эластография сдвиговой волны). Измеряя скорость распространения сдвиговой волны, можно получить величину модуля Юнга, то есть количественно охарактеризовать же-

сткость ткани. Высокая жесткость новообразования, как правило, свидетельствует о его злокачественности.

Ультразвуковые исследования авторы [1] проводили как во время лазерного облучения, так и после него каждые 2 дня в течение периода наблюдения за развитием опухоли. На рис. 2 представлена экспериментальная установка, а также показано изменение жесткости во время 2 сеансов воздействия. Для обоих режимов наблюдали временное и обратимое увеличение жесткости опухоли (в первом сеансе на 30% и 50% для мягкой гипертермии и термической абляции, соответственно). Жесткость продолжала расти и во время фазы охлаждения.

По мнению авторов, это свидетельствует о прошедших в ткани (и особенно в коллагеновых волокнах) процессах денатурации. Интересно, что через день жесткость в случае термической абляции вернулась к начальной величине, а для мягкой гипертермии даже уменьшилась на 20%. Во втором сеансе лазерного воздействия рост жесткости был гораздо меньше и составил ~ 10%. Ученые впервые изучили отдаленные последствия (в течение 9-16 дней) фототермической терапии и обнаружили, что рост опухоли прекратился (её размеры даже несколько уменьшились). В контрольных экземплярах за 10 дней объем опухоли вырос в 12 раз (рис. 3).

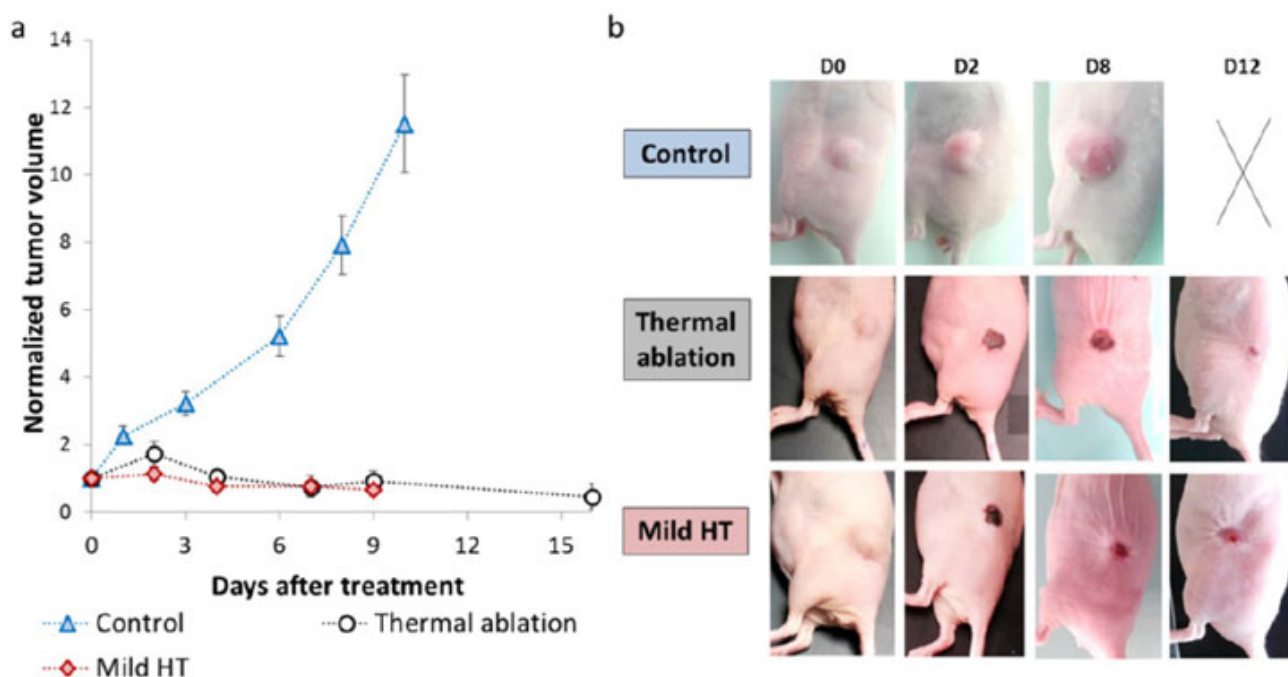


Рис. 3. Влияние фототермической терапии на рост опухоли: а – изменение объема опухоли для контрольной группы (14 экземпляров), группы мягкой гипертермии (6) и термической абляции (14) (контрольная группа включала 6 мышей без УНТ и без лазерного воздействия, и по 4 мыши без УНТ, но подвергшихся лазерному облучению в двух режимах); б – фотографии опухолей в разные дни (крест означает, что мышь умерла, т.к. опухоль очень сильно выросла).

Анализ цветовых картограмм эластографии сдвиговой волны показал, что в контрольной группе уже на 4-ый день в опухоли появились области высокой жесткости (> 30 кПа), а на 9-й день они распространились практически на всю опухоль. В группах после фототермической терапии площадь участков опухоли с наибольшей жесткостью (> 40 кПа) уменьшилась.

Интересно, что, несмотря на различия режимов лазерного воздействия, наблюдаемые эффекты сходны. По-видимому, температура, измеренная на поверхности, не позволяет правильно

оценить тепло, выделяемое локально нанотрубками внутри опухоли. Таким образом, можно использовать режим мягкой гипертермии, при котором снижается термическое воздействие на здоровые ткани.

Воздействие ФТТ на внеклеточный матрикс, а точнее, на его основной структурный белок коллаген подтверждено исследованиями методом микроскопии второй гармоники (SHG). В контрольных образцах опухоли (без УНТ и без лазерного воздействия; без УНТ, но подвергшихся лазерному облучению; с УНТ, но без ла-

зерного воздействия) коллагеновые волокна не изменились, а локальный нагрев привел к их разрушению, что соответствует результатам измерения жёсткости.

Таким образом, эксперименты французских исследователей показали, что фототермическая терапия с использованием УНТ может приводить к нормализации внеклеточного матрикса и, соответственно, к снижению степени жёсткости и прекращению роста опухоли. Кроме того, разрушение жёсткого барьера методом ФТТ перспективно для повышения эффективности химиотерапии.

**Внеклеточный матрикс (внеклеточные структуры ткани) обеспечивает механическую поддержку клеток и транспорт химических веществ. Одним из его основных компонентов является фибриллярный белок коллаген.*

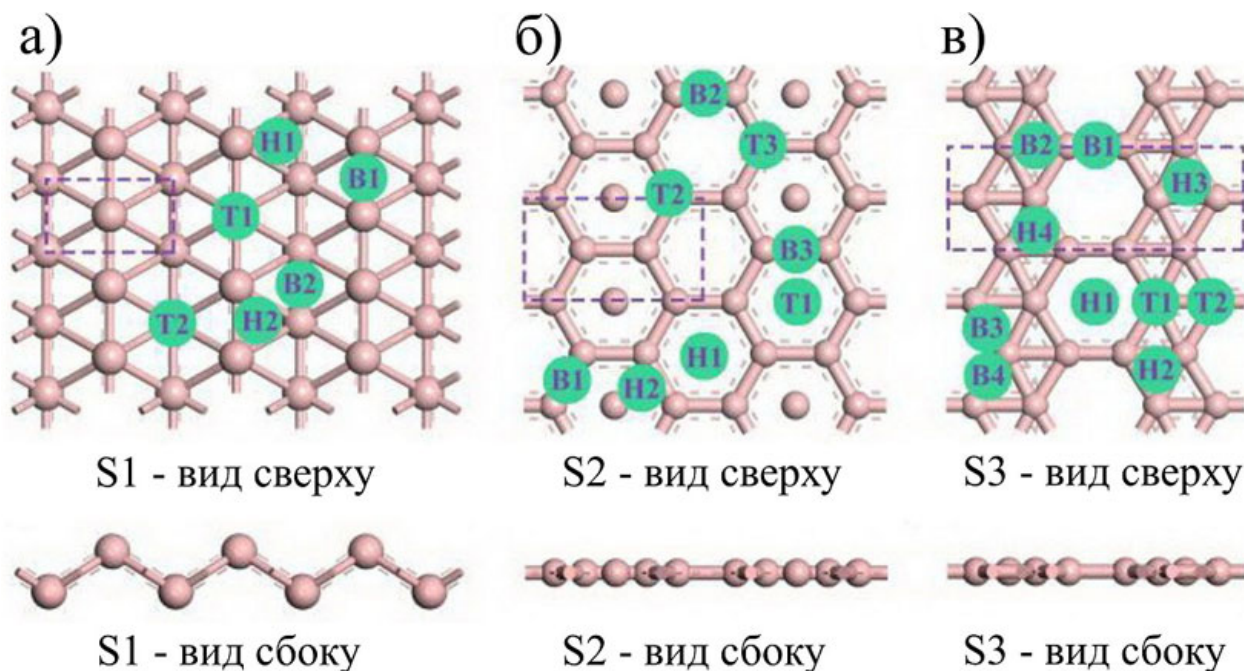
О. Алексеева

1. I.Marangon et al., *Theranostics* 7, 329 (2017).

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Борофен – будущая основа водородной энергетики?

Коммерческая доступность водородной энергетики во многом обусловлена эффективностью материалов, способных безопасно хранить и высвобождать водород. Поиск таких материалов постоянно ведется различными научными группами. Долгое время исследователи делали ставку на углеродные наноструктуры и композиты: фуллерены, нанотрубки, графен и его модификации. Однако существуют и “неуглеродные” системы, возможно, более перспективные, многие из которых к тому же получены экспериментально. Так, авторы работы [1] предлагают использовать для хранения молекулярного водорода допированный атомами щелочных металлов борофен. Под борофеном понимают двумерные (аналогичные графену) кристаллические аллотропы бора. Авторы проанализировали три его различных политипа (см. рис.).



Различные политипы борофена (виды сверху и сбоку): S1 (а), S2 (б) и S3 (в). Зеленым цветом обозначены узлы присоединения атомов щелочных металлов к борофену. Буквами Н, В и Т обозначены узлы в центре шестиугольника, в центре связи В–В и над атомом бора, соответственно.

С помощью компьютерного моделирования в рамках теории функционала плотности (модуль CASTEP) с учетом слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия (DFT-D2) им удалось показать, что допирование борофена атомами лития, натрия и калия способствует запасанию в полученных системах молекулярного водорода. Авторы особо отмечают, что атомам металлов

энергетически выгоднее связывание с поверхностью борофена, чем образование отдельных кластеров. При этом, наиболее перспективными наноструктурами для хранения H_2 оказываются допированные натрием S2 и S3 политипы (см. рис.), а также все три рассмотренные конфигурации, допированные литием. Так, Li-S3 политип способен поглощать водород в коли-

честве 14 масс. %, что вдвое превышает минимальные представления Департамента энергетики США (DOE) об эффективном водородосорбционном материале (6.5 масс. %). Кроме того, дополнительный анализ показал, что при достаточно умеренных давлениях (< 15 МПа) допированный борофен остается устойчивым при комнатной температуре. Будем надеяться, что ожидания авторов увидеть борофен в водородных топливных элементах нового поколения реализуются уже в ближайшем будущем.

М. Маслов

I. L. Wang et al., Appl. Surf. Sci. 427A, 1030 (2018).

ВЕСТИ С КОНФЕРЕНЦИЙ

Международная балтийская конференция по магнетизму IBCM-2017

С 20 по 24 августа 2017 г. в Светлогорске прошла международная конференция “International Baltic Conference on Magnetism” (IBCM-2017), которая была посвящена междисциплинарным вопросам, находящимся на стыке магнетизма, биологии и материаловедения – функциональным магнитным структурам био- и энергосберегающих технологий. Она стала второй подобной конференцией, закрепив успех первой IBCM, проходившей там же два года назад. В работе симпозиума приняло участие 120 ученых из 18 стран мира, было представлено около 170 устных и стендовых докладов.

Конференцию открыл пленарный доклад признанного специалиста в области постоянных магнитов и магнитокалорических материалов проф. О. Гутфляйша (Oliver Gutfleisch). Сразу два доклада – пленарный проф. Ч. Кима (CheolGi Kim) и приглашенный проф. П. Вавассори (Paolo Vavassori) были посвящены новому направлению в микрогидродинамике – магнитофорезу. По аналогии с электрофорезом, магнитофорез представляет собой управляемое магнитным полем перемещение частиц жидкости, а также клеток, функционализированных магнитными наночастицами. Примечательно сходство методов магнитофореза с описанными в старых учебниках принципами устройств на цилиндрических магнитных доменах. Аналогия между операциями с единичными клетками и вычислениями подчеркивается новым термином “клеточная электроника” (celltronics).



а



б



в

а - Пленарный доклад Стюарта Паркина (институт Макса Планка, Германия); б - визитная карточка Светлогорска – водонапорная башня; в - научно-технологический парк “Фабрика” Балтийского федерального университета им. И. Канта.

Среди иностранных гостей конференции было много видных специалистов в области магнетизма, магнитной электроники и медицины: Стюарт Паркин (Stuart Parkin, IBM), Рассел Коубёрн (Russel Cowburn), Квентин Пэнкхёрст (Quentin Pankhurst), Михаэль Фарле (Michael Farle) и другие. Примечательно, что некоторые из них уже не совсем гости – они преподают и ведут исследования в БФУ им. И. Канта. Российскую науку представляли проректор МГУ А.А. Федянин с докладом о новых веяниях в магнитных фотонике и плазмонике, ректор РХТУ А.Г. Мажуга – об использовании магнитных наночастиц в МРТ и доставке лекарств, а также руководитель направления когерентной оптики БФУ им. Канта проф. А.А. Снигирев с докладом о рентгеновской микроскопии высоких энергий.

Третий день конференции проходил в БФУ им. Канта, где участники конференции могли ознакомиться с технологическими возможностями и новейшим оборудованием научно-технологического парка “Фабрика”, построенного на месте обувной фабрики.

В дополнение к плюсам места проведения конференции – курорта с двухвековой историей,

участники конференции имели большой выбор культурных мероприятий: это и автобусный тур по Калининграду, и экскурсия в янтарную шахту, и поездка на Куршскую косу.

А. Пятаков

КОНФЕРЕНЦИИ

XXIV International Symposium on the Jahn-Teller Effect, 24th-29th June 2018, Santander, Spain

The symposium addresses experimental observation, theoretical modeling, and computer simulation of physical and chemical phenomena associated with strongly correlated electronic and nuclear motions. The strong vibronic coupling of the Jahn-Teller and pseudo Jahn-Teller effects influences a variety of molecular and solid state properties including spectroscopy, photochemistry, ferroelectricity and multiferroicity, charge and energy transport, superconductivity, molecular magnetism and a number of other fields. The conference is designed as a multidisciplinary meeting of physicists, chemists, and material scientists with experimental, computational, or theoretical backgrounds in this field. Organized by topics and given by key researchers, invited talks will provide a panoramic view of the current and most important problems in this field.

Topics

- Theory of electron-vibrational coupling in molecules and solids, including the Jahn-Teller and pseudo Jahn-Teller effects, both at the fundamental and computational level.
- Vibronic coupling in molecules and clusters, fullerenes and fullerides, graphene, silicene, and other two-dimensional systems.
- Conical intersections and dynamics on intersecting potential energy surfaces.

- Energy and charge transport: excitonic and polaronic phenomena in molecules and solids.
- Electron-phonon and electron-lattice interactions in solids: ferroelectrics, multiferroics, topological insulators, superconductors and impurity centers.
- Further applications of electron-vibrational coupling in materials science: electronics, spintronics, photonics, molecular magnets, skyrmions.
- Vibronic coupling in transition-metal complexes: spin states, spin crossover, etc.

Important dates:

Registration: Opens *8th January 2018*

Abstract submission: *8th January 2018 - 30th April 2018*

Web site: <https://www.electronvibrational-jt18.unican.es>

В Академии новый президент

Новым президентом Российской академии наук общим собранием ее членов избран академик Александр Михайлович Сергеев. А.М. Сергеев - специалист в области лазерной физики, фемтосекундной оптики, теории нелинейных волновых явлений, физики плазмы и биофотоники, с 2015 г. возглавляет ФИЦ "Институт прикладной физики РАН".

Общим собранием утвержден новый состав Президиума РАН, в который вошли 79 видных российских ученых.

Редакция поздравляет руководство Российской академии наук и желает плодотворной работы на благо науки и Академии!



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