

ISSN: 2782-5515

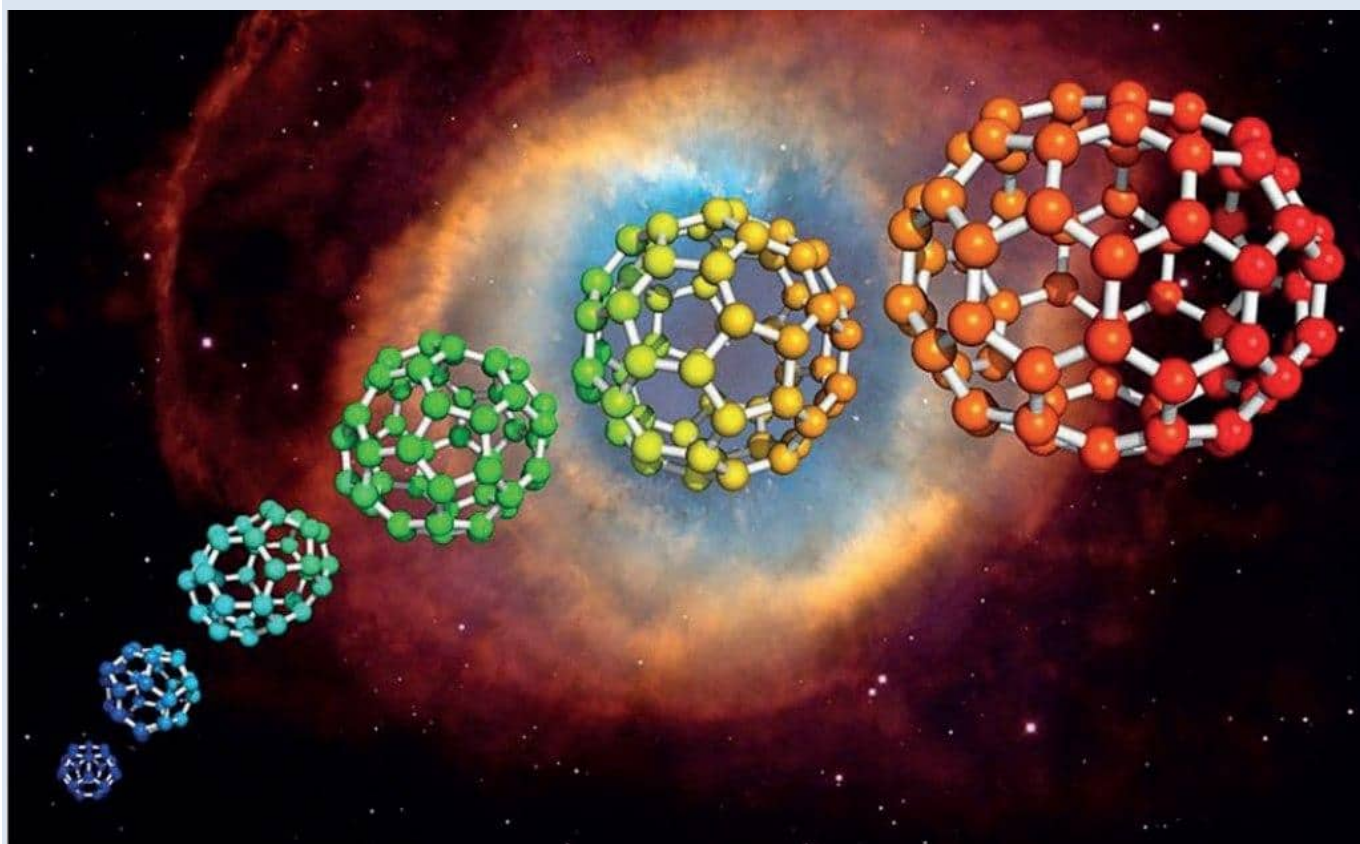


Перст

Информационный бюллетень
перспективные технологии
наноструктуры сверхпроводники фуллерены

Том 29, выпуск 2

февраль 2022 г.



Фуллерен/Naukatechnika.com

Черноголовка

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

Суспензии нанопластинок глинистых минералов создают яркое структурное окрашивание

В природе много примеров разнообразной структурной окраски (как радужной, так и определенного цвета), которая возникает из-за дифракции/интерференции света на элементах наноструктур с разными коэффициентами преломления. Переливчатые бабочки, синие птицы, разноцветные жуки, миниатюрные пауки-павлины, природные опалы... Синие птицы существуют, хотя синих пигментов нет в оперении, – окраска возникает благодаря 3D структуре из белка кератина и воздуха. Великолепную радужную окраску природного опала создает ГЦК решетка из SiO₂ наносфер, промежутки между которыми заполнены водой и примесями. Структурированные брюшные чешуйки отвечают за радужность миниатюрных австралийских паучков (*подробнее см. Перст [1]*). Разнообразные наноструктуры из хитина, белков и воздуха (как кристаллические, так и аморфные) обнаружены в щетинках на крыльях, брюшках разноцветных жуков (*см. Перст [2]*). Исследования этих наноструктур вдохновляют на разработку материалов для экологически безвредного структурного окрашивания. Однако пока это лабораторные образцы. На практике по-прежнему используются красители и обычные краски, часто токсичные не только для окружающей среды, но и для человека. Сияющая “структурная” окраска зданий пока существует только на страницах книги В.Г. Брагина “В Стране Дремучих Трав” [3]. Герой этого произведения Думчев сложил вокруг своего дома забор из крыльев бабочек. (Думчев уменьшился до размера меньше муравьиного и долго жил в Стране Дремучих Трав, изучая жизнь насекомых). “И этот забор переливался и горел красками необычайной яркости и красоты” [3]. Позже физики учли наблюдения Думчева и создали похожий, но более прочный материал. “Когда-нибудь рабочие закончат облицовку зданий Москвы невиданным доселе облицовочным материалом. И каждая улица Москвы предстанет перед нами в своем неповторимом ансамбле красок ... зажженных лучом света”. [3]. Пожалуй, единственное “масштабное” применение структурного окрашивания – очень ограниченный выпуск автомобиля The Lexus LC Structural Blue. Разработчики эксклюзивной синей “краски”, а точнее, многослойного наноструктурного покрытия, использовали результаты исследования структуры переливчатых синих крыльев бабочки *Morpho*. Процесс нанесения покрытия сложный, длительный – за 8 месяцев можно

И далее ...

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

4 Поймать углекислый газ

5 Колеса из углеродных нанотрубок

СНОВА К ОСНОВАМ

7 Модель Изинга и раскраска ящерицы

КОНФЕРЕНЦИИ

8 Российский коллоквиум по современным проблемам физики конденсированных сред

“покрасить” лишь 300 автомобилей. Для действительно масштабного использования в различных областях нужен простой, недорогой, быстрый способ структурного окрашивания.

Исследователи из Норвегии и Германии [4] предложили использовать суспензии глинистых минералов. Как известно, эти слоистые силикаты, составляющие основную массу глинистых отложений, обладают стабильностью, способностью к катионному обмену и нетоксичны в отличие от многих красителей. Первые эксперименты провели с синтетическим глинистым минералом – натриевым фторогекторитом (Na-ФГ). При погружении в воду Na-ФГ спонтанно образует суспензию жидких кристаллов, в которой нанопластины расположены на одинаковом расстоянии друг от друга в виде одинарных слоев толщиной 1 нм (рис. 1А).

Нанопластины имеют отрицательный результирующий заряд, который компенсируется катионами, связанными с поверхностью (в данном случае Na^+). Эти полупрозрачные суспензии отражают свет и окрашиваются в разные цвета. От концентрации Na-ФГ зависит расстояние между слоями, и, соответственно, длина световой волны, для которой происходит конструктивная интерференция, т.е. цвет. Меняя концентрацию, авторы [4] получили весь спектр, но цвета были не очень яркие (рис. 1С). К значительному усилению яркости привело добавление цезия (рис. 1D). В отличие от предыдущего варианта при погружении в воду образовались двойные слои нанопластинок, состоящие из двух одинарных слоев, связанных ионами цезия (рис. 1В). Двойные слои толщиной 2.1 нм между собой связаны катионами натрия.

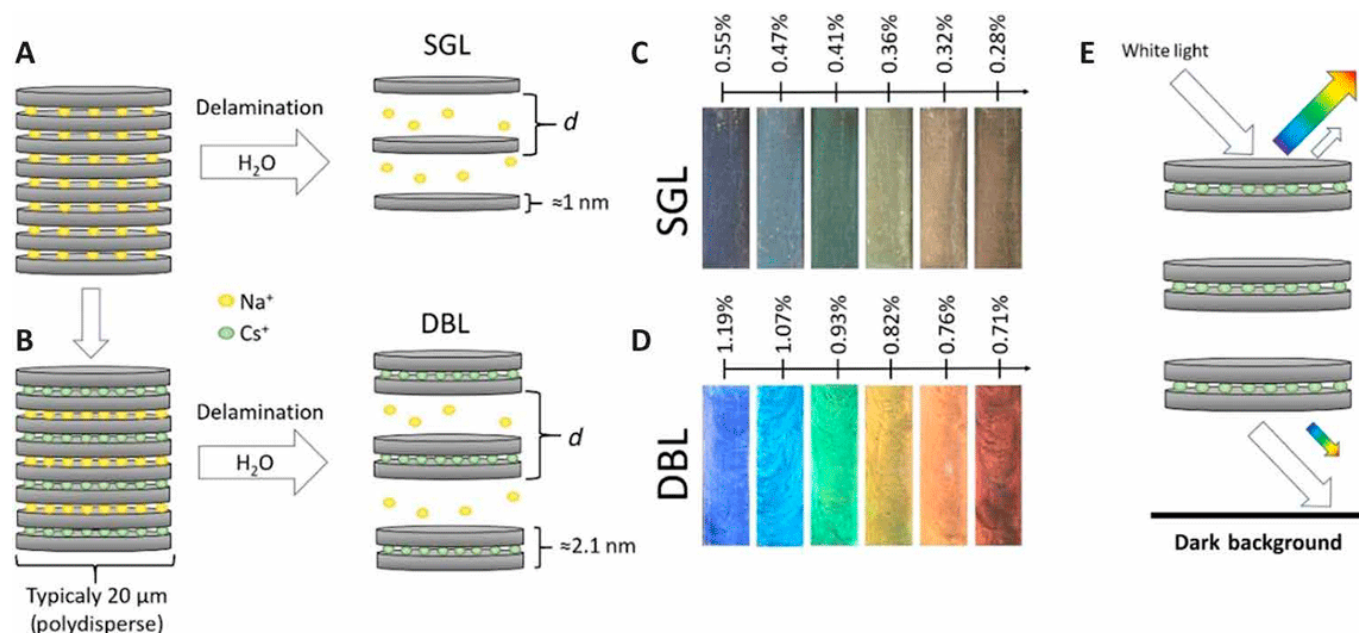


Рис. 1. Принцип получения структурной окраски. А. Схема структуры Na-ФГ. При погружении в воду спонтанно образуются одинарные слои (single layers SGL). В. Схема образования двойных слоев (double layers DBL). С. Структурные цвета, полученные при использовании водных суспензий SGL. D. Структурные цвета, полученные при использовании водных суспензий DBL. Концентрация глинистых минералов указана в об.%. E. Схема возникновения радужной окраски и окраски определенного цвета, полученной при отражении света от неидеальных слоев.

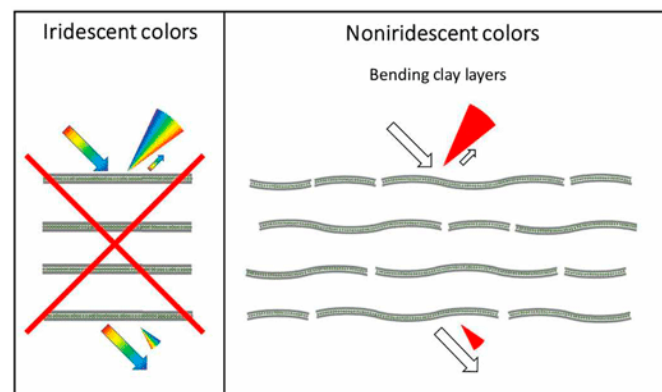


Рис. 2. Схема возникновения радужной окраски и окраски определенного цвета, полученной при отражении света от неидеальных слоев.

Неожиданно для авторов окраска оказалась не радужной. По-видимому, это связано с локальной разупорядоченностью из-за изгиба и других искажений нанопластинок (рис. 2).

Заметим, что для многих применений как раз нужен конкретный яркий цвет.

Результаты были получены для синтетических глинистых минералов, однако разработанный метод годится и для природных материалов. Вермикулит является наиболее подходящим кандидатом, т.к. имеет очень высокое аспектное отношение. Широкомасштабное применение возможно от косметики до окон и облицовочных материалов. Стоимость такого “красителя” будет невысокой, т.к. в основном определяется матрицей, а двойные слои нанопластинок составляют незначительную часть комплексного материала. Для матрицы, кроме воды, можно использовать полимеры (включая разлагаемые биополимеры) и гидрогели. Глинистые минералы не только обеспечат структурное окрашивание, но дополнительно повысят стойкость и стабильность этих материалов.

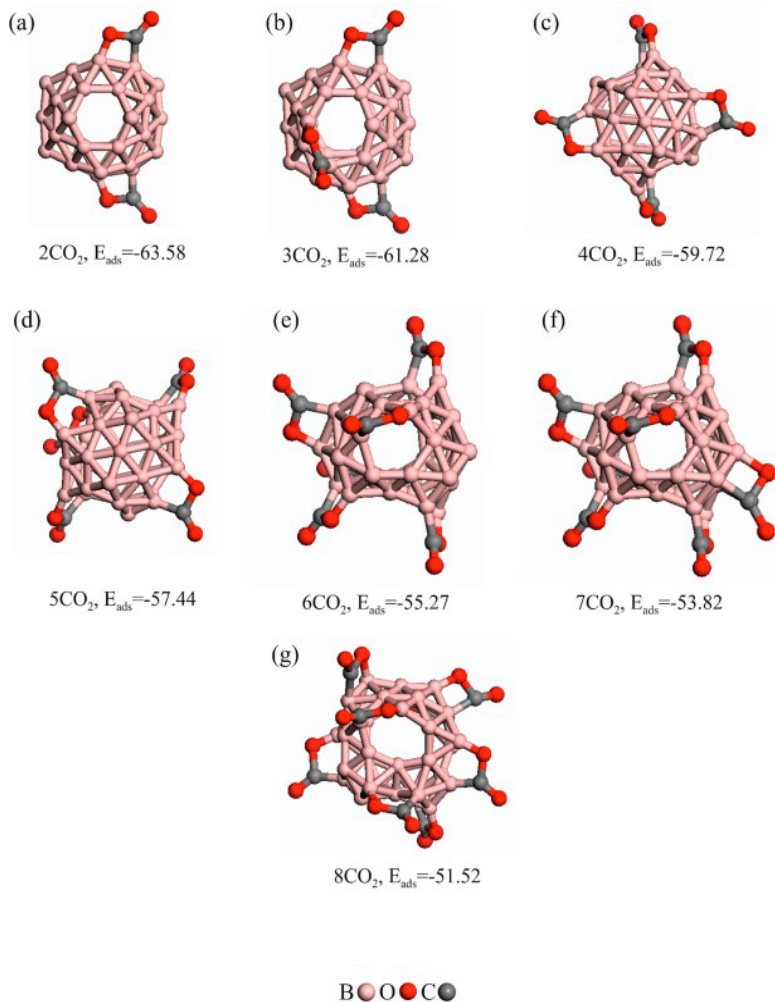
О. Алексеева

1. [ПерсТ 25, вып. 3/4, с. 1 \(2018\).](#)
2. [ПерсТ 22, вып. 17, с. 5 \(2015\).](#)
3. В.Г.Брагин “В Стране Дремучих трав” (Детгиз, 1948).
4. Р.Н. Michels-Brito et al., *Sci. Adv.* **8**, eabl8147 (2022).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Поймать углекислый газ

Несмотря на то, что за последние десятилетия были предприняты существенные усилия по минимизации выбросов парниковых газов в атмосферу, о чем свидетельствуют такие межправительственные документы как Киотский протокол и Парижское соглашение, постоянно растущая концентрация углекислого газа в атмосфере, образующегося при сжигании ископаемого топлива, продолжает оставаться серьезной международной экологической проблемой. В качестве возможного решения называют использование эффективных сорбентов – “контейнеров”, которые способны захватывать, хранить и транспортировать CO₂. В ряду предлагаемых материалов можно обнаружить цеолиты, ковалентные органические каркасы и, конечно, фуллерены. Причем, чаще всего, не традиционные углеродные фуллерены, а квазифуллерены, построенные из атомов бора. Так, простейшие борные фуллерены, в частности, имеют высокое отношение площади поверхности к объему и достаточно пористую структуру, что делает их перспективными материалами для поглощения углекислого газа.



Атомные структуры и соответствующие энергии адсорбции (кДж/моль) молекул углекислого газа (от двух до восьми), адсорбированных на поверхности квазифуллерена B₃₈.

В работе [1] ученые из Univ. of Maragheh (Иран) с помощью теории функционала плотности исследовали процесс адсорбции молекул CO₂ на борном фуллерене B₃₈, оценили устойчивость комплексов при различных температурах и давлениях, а также проанализировали способность B₃₈ удалять углекислый газ из бинарных смесей. В качестве последних они рассмотрели CH₄+CO₂, H₂+CO₂ и N₂+CO₂. Все расчеты с использованием теории функционала плотности авторы выполнили в программном пакете DMol³. Выбранный уровень теории включал функционал PBE с дисперсионными поправками для учета слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия (PBE-D2) и базисный набор DNP. В результате авторы установили, что возможны три различных конфигурации, когда CO₂ физически адсорбируется на поверхности B₃₈.

Во всех этих случаях молекула газа сохраняет линейную геометрию, при этом один из атомов кислорода направлен в сторону фуллереновой клетки. Дальнейшие расчеты свидетельствуют, что CO_2 также способен хемосорбироваться на каркас V_{38} , преодолев небольшой активационный барьер (40.77–49.13 кДж/моль). При этом молекулы, изгибаясь, претерпевают структурную деформацию (см. рис), и двойная связь $\text{C}=\text{O}$ трансформируется в одинарную.

Авторы отмечают, что энергетически наиболее благоприятной является адсорбция CO_2 на связи В–В, входящей в шестичленное кольцо на поверхности фуллерена. Расчеты показывают, что V_{38} способен эффективно улавливать до восьми молекул CO_2 (см. рис.). Таким образом, максимальная предсказанная адсорбционная способность фуллерена составляет 46 масс. % или 19.5 моль/кг(V_{38}), что превышает известные величины для ряда твердых сорбентов, например, металлоорганического каркаса MIL-53(Al) или цеолита 13X. Однако если отступить от идеализированных условий, то эти величины оказываются чуть более скромными. Так, при нормальном давлении (0.1 МПа) адсорбционная емкость V_{38} составляет уже 17.04 и 2.43 моль/кг(V_{38}) при 200 и 300 К, соответственно. Однако авторы отмечают, что комплекс V_{38} с адсорбированными молекулами CO_2 может оставаться устойчивым даже при комнатной температуре и давлении до 10 МПа. Для оценки способности фуллерена V_{38} отделять молекулы CO_2 из газовых смесей CH_4+CO_2 , H_2+CO_2 и N_2+CO_2 исследователи рассчитали энергии адсорбции молекул метана, водорода и азота. Оказалось, что эти газы связываются с поверхностью фуллерена с помощью механизмов физической адсорбции. При этом бо́льшая по абсолютной величине энергия адсорбции CO_2 по сравнению с молекулами H_2 , N_2 и CH_4 свидетельствует, об эффективности V_{38} в качестве материала для отделения молекул CO_2 из различных газовых смесей, что положительным образом скажется на процессах очистки последних.

М. Маслов

I. M.D.Esrafil et al., Chem. Phys. Lett. 790, 139361 (2022).

Колеса из углеродных нанотрубок

Синтез наномашин и управление их движением является актуальной задачей современных нанотехнологий. Традиционным подходом в наноавтомобилестроении можно считать использование молекулярной рамы, построенной, чаще всего, из атомов углерода и колес особой формы. Роль последних привычно достается различным нульмерным системам, например, фуллеренам. Использование квазиодномерных систем в качестве “покрышек” – явление достаточно редкое, хотя углеродные нанотрубки (УНТ) в виду ряда их механических особенностей, таких как прочность и жесткость, могли бы стать подходящим вариантом. И вот, ученые из Sharif Univ. of Technology (Иран) [1] впервые рассмотрели движение углеродной нанотрубки на поверхности золота (рис. 1) и проанализировали преимущества такого типа колес перед предложенными ранее фуллеренами и *p*-карборанами.

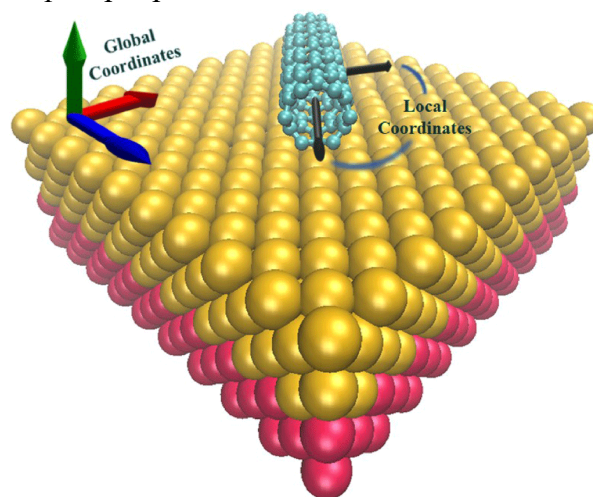


Рис. 1. Углеродная нанотрубка с индексами хиральности (9,0) на золотой подложке, три нижних слоя которой зафиксированы (выделено красным цветом) для устранения влияния смещения подложки на движение нанотрубки.

В качестве методов исследования они использовали классическую молекулярную динамику и анализ профиля потенциальной энергии для верификации результатов. Взаимодействие между атомами золота в подложке авторы описывали с помощью метода погруженного атома (ЕАМ). Для моделирования внутренних взаимодействий атомов углерода в нанотрубке использовался потенциал AIREBO. Для определения взаимодействий между нанотрубкой и атомами подложки авторы применили простой потенциал Леннарда-Джонса. Все вычисления они проводили в программном пакете LAMMPS. Выбор исследователей пал сразу на

несколько типов углеродных нанотрубок с различными индексами хиральности, включая зигзаг (9.0), хиральные (8.2), (7.3), (6.4) и кресельную (5.5). Они оценили влияние диаметра, температуры и длины нанотрубок на тип их поверхностного движения. Согласно полученным результатам, нанотрубки предпочитают двигаться перпендикулярно своей главной оси, при этом их вращение не является преимущественным видом движения, в основном они “скользят” по поверхности золота. Увеличение диаметра приводит к более строгой направленности движения за счет усиления взаимодействия с поверхностью. Однако, для нанотрубок с большими диаметрами, например, с индексами хиральности (10.0) и выше, сильное притяжение между УНТ и поверхностью золота делает границу раздела плоской и уменьшает прямолинейность траектории нанотрубки. Авторы также рассмотрели движение УНТ при различных температурах. В диапазоне от 5 до 600 К установлено три режима. При температуре 50 К и ниже нанотрубки испытывают одномерные малые смещения. При повышении температуры нанотрубки

сохраняют

свое однонаправленное движение, но пройденный путь заметно увеличивается. При температуре свыше 300 К нанотрубки способны менять заданное направление движения. При этом они непрерывно вращаются вокруг своей оси. Тем не менее, несмотря на значительную скорость вращения при высоких температурах, оно не вносит существенного вклада в перемещение трубки по поверхности из-за постоянной смены направления вращения. Увеличение длины УНТ также играет на руку прямолинейности движения. Так, нанотрубки длиной от 3 до 11 Å способны менять направление движения и перемещаться в двух измерениях. Нанотрубка длиной 15 Å уже менее подвержена изменению направления движения. При увеличении длины до 20 Å и более нанотрубки сохраняют свое первоначальное направление движения и перемещаются лишь в одном измерении. По мнению авторов, для эффективного управления наномашинной на колесах из УНТ необходимо грамотно комбинировать температурные эффекты и длину нанотрубки. Кроме того, в работе приводится сравнительный анализ нанотрубок (4,0), фуллеренов C₆₀ и *p*-карборанов в качестве колес наномашин (рис. 2).

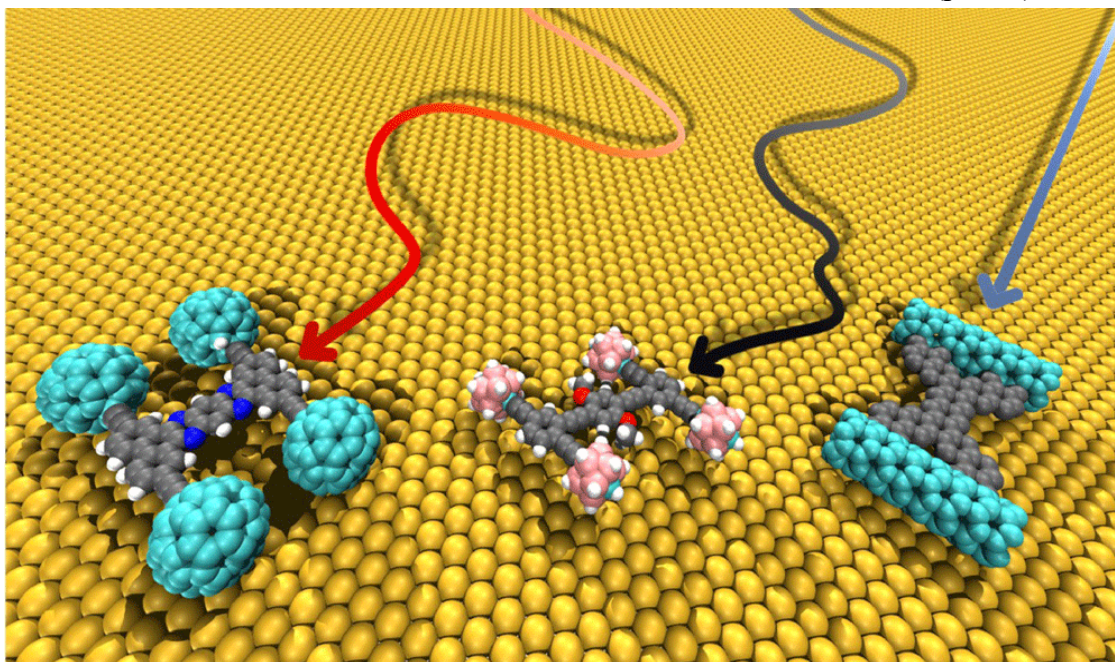


Рис. 2. Гипотетический наноавтомобиль с колесами из углеродных нанотрубок в сравнении с наноавтомобилями на основе фуллеренов и *p*-карборана. Ожидается, что наноавтомобиль на основе нанотрубок способен двигаться прямолинейно, не уступая при этом в подвижности другим типам наномашин.

Авторы установили, что УНТ демонстрируют более прямолинейное движение, при этом подвижность всех этих систем практически одинакова. В заключении исследователи предлагают свое видение наноавтомобиля, построенного на шасси из углеродных материалов и ко-

лесах из УНТ, и, возможно, уже в недалеком будущем мы окажемся свидетелями зрелищной борьбы за подиум в “Nano Formula One” или “Nano MotoGP”.

М. Маслов

I. M.Kianezhad et al., Int. J. of Mechanical Sciences 217, 107026 (2022).

ПерсТ, 2022, том 29, выпуск 2

СНОВА К ОСНОВАМ

Модель Изинга и раскраска ящерицы

Глазчатые ящерицы получили свое название по характерным пятнам-глазкам на боках, однако внимание швейцарско-российский коллектива ученых привлек лабиринтный узор на спине ящерицы (рис. 1а), точнее процесс его формирования [1]. Дело в том, что этот узор возникает как результат переключения чешуйки между двумя состояниями (светло-зеленым и темно-коричневым) при взаимодействии с соседними чешуйками. У физика тут возникает ассоциация с обменным взаимодействием изинговских спинов.

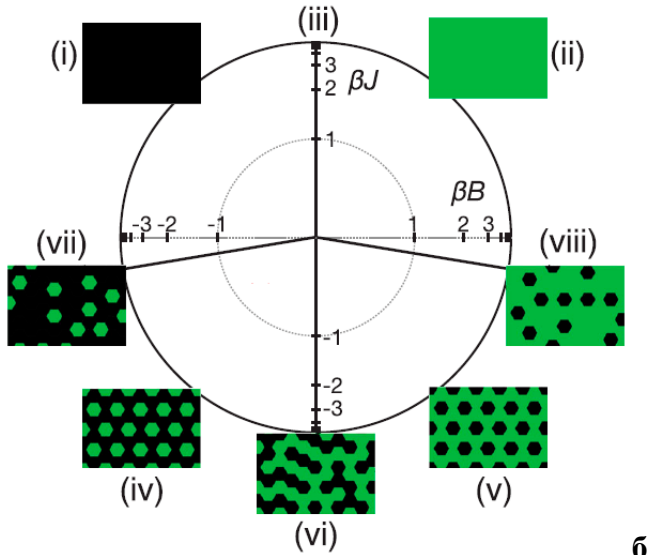


Рис. 1. а - Глазчатая ящерица (средний размер – полметра); б - фазовая диаграмма в координатах “обмена” J (вертикальная ось) и “магнитного поля” B (горизонтальная ось). Параметр β – обратная температура (чем дальше от центра, тем ближе к “замороженному” состоянию)

Более пристальное изучение кожного покрова ящерицы под таким углом зрения указывает на “антиферромагнитный” характер взаимодействия соседних чешуек и тригональную симметрию в их расположении, что аналогично *Перст*, 2022, том 29, выпуск 2

фрустрированному состоянию в антиферромагнетиках. В модели, предложенной авторами, для формирования узора на коже ящерицы, есть и антиферромагнитное “обменное взаимодействие” J и “внешнее магнитное поле” B [1]. На внешнем контуре диаграммы показаны “замороженные” состояния, наблюдающиеся при температуре, стремящейся к нулю. Узоры (i)-(v) соответствуют упорядоченным состояниям, (vi)-(viii) – состояниям, аналогичным фрустрированным антиферромагнетикам. Как утверждают авторы статьи, наиболее приближенным к реальному узору ящерицы является фрустрированное состояние (vi). Ему соответствуют максимальное количество индивидуальных вариаций окраски (именно в эту сторону направлен естественный отбор) и максимум энтропии при постоянной “энергии”, выражающейся в терминах J и B . Учитывая некоторое преобладание темных чешуек над светлыми, это состояние несколько сдвинуто влево в сторону отрицательных “магнитных полей” B .

Известно, что изинговская модель появилась как учебная задача, которую Вильгельм Ленц предложил своему аспиранту Эрнесту Изингу. В силу своей простоты, модель Изинга стала универсальным и эффективным инструментом, область применения которой выходит далеко за пределы магнетизма. В этом автор данной заметки убедился на собственном примере: задача о стрейтронной матрице изинговских магнитов, данная в качестве упражнения второкурсникам, позволила смоделировать некоторые аспекты обработки изображений в сетчатке глаза (например, оконтуривание предметов), и даже воспроизвести характерные оптические иллюзии [2].

А. Пятаков

1. A.Roux et al., *Phys. Rev. Fluids* 7, L011601 (2022).
2. A.Pyatakov et al., *SPIN*, Vol. 9, No. 3, 1940004 (2019).

КОНФЕРЕНЦИИ

Российский коллоквиум по современным проблемам физики конденсированных сред

3 марта 2022 года (15:00 по московскому времени)



Докладчики:
Проф. Михаил Еремец,
Институт химии Общества
Макса Планка,
Майнц, Германия

Название: Сверхпроводимость вблизи комнатной температуры

Язык: русский

Председатель: Сергей Овчинников

21 апреля 2022 года (15:00 по московскому времени)



Докладчик:
Проф. Михаил Глазов,
Физико-технический
институт им. А. Ф.
Иоффе

Название: Оптические и транспортные свойства предельно двумерных дихалькогенидов переходных металлов

Язык: русский

Председатель: Сергей Стрельцов

Цель данных коллоквиумов - представить обзор текущего состояния и основных тенденций в физике конденсированного состояния.

Платформа семинаров - ZOOM. Это бесплатная программа, Вы можете смотреть семинары на любом компьютере, планшете или смартфоне. Для этого нужно только поставить приложение ZOOM (<https://zoom.us/download>).

Все подробности и актуальную информацию о коллоквиумах можно найти по адресу: www.cond-mat.ru

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

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