

В этом выпуске:

СВЕРХПРОВОДНИКИ

Сверхпроводящая природа псевдощели в купратных ВТСП

Одно из возможных объяснений наличия в купратных ВТСП так называемого псевдощелевого состояния заключается в том, что при $T > T_c$ просто отсутствует фазовая когерентность между областями с ненулевой сверхпроводящей щелью Δ . Об этом, в частности, косвенно свидетельствуют результаты исследований транспортных и термодинамических свойств ВТСП. Однако остается недоказанной именно сверхпроводящая природа энергетической щели (псевдощели), приводящей к термоактивированному виду температурных зависимостей различных физических величин. В работе [1] японские и американские физики использовали сканирующую туннельную микроскопию для измерения локальной плотности состояний сильно недодопированного ВТСП $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ с $T_c = 37\text{K}$ и концентрацией дырок $p = 0.08$ (в расчете на атом меди). При $T < T_c$ интерференция боголюбовских квазичастиц приводит к возникновению на туннельных спектрах d -волнового сверхпроводника характерного узора, который появляется вследствие рассеяния квазичастиц между 8 областями импульсного пространства (рис. 1), что описывается в рамках “модели октета”.

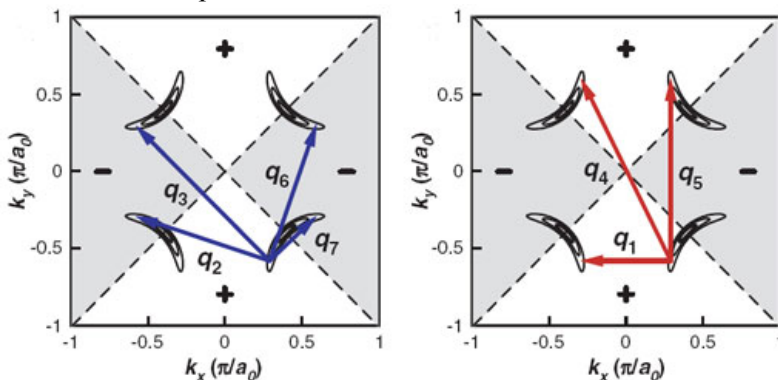


Рис.1. q -Векторы для упругого рассеяния квазичастиц между областями двумерной зоны Бриллюэна с различными (слева) и одинаковыми (справа) знаками d -волнового параметра порядка.

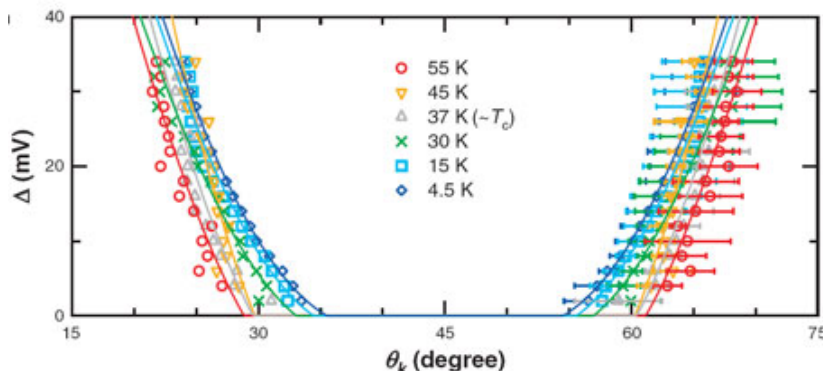


Рис.2. Угловая зависимость сверхпроводящей щели при различных температурах.

Оказалось, что при повышении температуры выше T_c , то есть при переходе в псевдощелевое состояние, этот узор (октет) сохраняется

И далее ...

- 2 Спиновая динамика в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

- 2 Работа над квантовыми ошибками

- 3 Квантовый футбол

Взаимопомощь кубитов

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

- 4 Изотопы для нанoeлектроники

Наноприборы из капель

- 5 Спазер — лазер на плазмонах

Камера-обскура в нанолитографии

НАНОМАТЕРИАЛЫ

- 6 Что нужно для безопасного использования наноматериалов?

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 8 Наншаблон для упорядоченных кластерных ансамблей

- 9 Новый способ получения графенов

Теплопроводность углеродных нанотрубок

- 10 **НОВЫЕ ИЗДАНИЯ**

КОНФЕРЕНЦИИ

Конференция по физике и астрономии для молодых ученых С.-Петербурга и северо-запада, 29-30 октября 2009 года

вплоть до $T = 1.5T_c$, хотя и становится более размытым (для набора необходимой статистики спектр одного и того же участка образца снимали непрерывно в течение 10 суток!). Фермиевские дуги с $\Delta=0$ при $T > T_c$ также остаются, причем их длина при повышении температуры увеличивается линейно по T (рис. 2), возможно, из-за усиления рассеяния и/или флуктуаций. Авторы [1] считают, что их результаты следует рассматривать как доказательство d -волновой сверхпроводящей “фазово-некогерентной” природы псевдощели. Этот вывод согласуется с данными недавней публикации [2].

Л.Опенев

1. J.Lee et al., *Science* **325**, 1099 (2009).
2. A.Pushp et al., *Science* **324**, 1689 (2009).

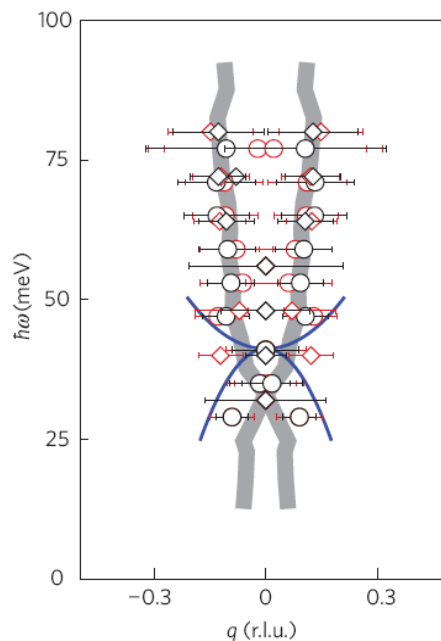
Спиновая динамика в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Магнетизм долгое время считался “врагом” сверхпроводимости. Однако после открытия купратных ВТСП (и некоторых других классов сверхпроводников) эта точка зрения существенно изменилась: близость сверхпроводящей и магнитоупорядоченной фаз на фазовой диаграмме послужила основанием для гипотезы о том, что в таких материалах роль “спаривающего клея” могут играть не фононы, а магнитные флуктуации. По этой причине магнитные свойства ВТСП, особенно в сверхпроводящем состоянии, послужили предметом интенсивных исследований. Основной вопрос заключается в том, какие именно электроны ответственны за магнетизм: локализованные, как в диэлектрических оксидах типа SrO_2 , или же делокализованные (коллективизированные), как в магнитных металлах (хром и т.п.).

В большинстве экспериментов по изучению электронной структуры ВТСП (фотоэмиссия с угловым разрешением, сканирующая туннельная спектроскопия) использовались монокристаллы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, которые легко раскалываются вдоль слоев CuO_2 . Именно на таких образцах было продемонстрировано наличие в ВТСП когерентных электронных возбуждений (боголюбовских квазичастиц) и доказана d -волновая симметрия сверхпроводящей щели Δ . Что касается магнитных характеристик, то данные по неупругому рассеянию нейтронов на монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ свидетельствуют о существовании в ВТСП спиновых возбуждений (так называемых “резонансов”) с энергией около половины Δ . До сих пор было принято считать, что эти возбуждения соответствуют экситонным (со спином $S=1$) состояниям делокализованных электронов. Но последние эксперименты [1] говорят, что этот не так.

Авторам [1] удалось вырастить очень большие ($50 \times 7 \times 7 \text{ мм}^3$) монокристаллы оптимально допированного ВТСП $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, что позволило им с высокой точностью измерить динамическую спиновую восприимчивость $\chi(\mathbf{q},\omega)$ в широком интер-

вале температур, как ниже, так и выше $T_c = 91 \text{ К}$. Выяснилось, что спектр спиновых возбуждений имеет форму песочных часов (см. рис.), как и в других системах ВТСП. При этом $\chi(\mathbf{q},\omega)$ практически не зависит от температуры. Но ведь если бы восприимчивость определялась делокализованными электронами (то есть фермиевскими квазичастицами на поверхности Ферми), то следовало бы ожидать существенного различия $\chi(\mathbf{q},\omega)$ в сверхпроводящем (когда на всем контуре Ферми имеется d -волновая щель) и нормальном (когда на контуре Ферми имеются участки с псевдощелью, разделенные бесщелевыми “дугами”) состояниях. Авторы [1] полагают, что спиновые флуктуации в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ обусловлены локальными магнитными моментами. Откуда такие моменты берутся в оптимально допированных составах – это отдельный вопрос, требующий дополнительных исследований. Возможно, они “не умирают совсем” при допировании антиферромагнитного моттовского диэлектрика, а сосуществуют с подвижными носителями заряда либо за счет фазового расслоения (страйпы?), либо в каком-то экзотическом однородном состоянии.



Дисперсия спиновых возбуждений в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Вектор $\mathbf{q}=(q,0)$ отсчитывается от антиферромагнитного волнового вектора (π,π) .

Л.Опенев

1. G.Xu et al., *Nature Phys.* **5**, 642 (2009).

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

Работа над квантовыми ошибками

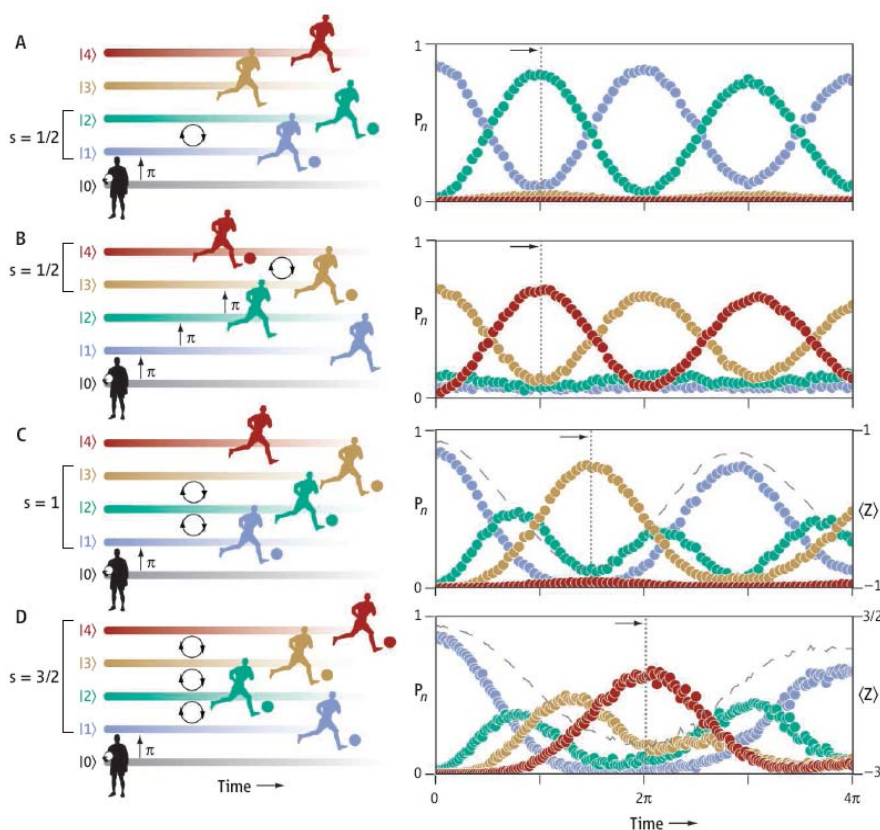
Квантовые вычисления и квантовая связь основаны на операциях с кубитами – суперпозициями 0 и 1. Количество операций, требующихся для решения той или иной конкретной задачи, может быть очень велико, и тогда накопление небольших ошибок, допускаемых на каждой промежуточной стадии, приведет к абсолютно неправильному конечному ре-

зультату. Причиной таких ошибок является декогерентизация “нежных” суперпозиционных состояний – неизбежное следствие их взаимодействия с окружением. Для борьбы с этими происками Природы была разработана так называемая теория коррекции квантовых ошибок (quantum error correction, QEC), основанная на кодировании суперпозиционного состояния одного кубита в запутанное состояние нескольких кубитов [1]. Последнее “выживает” при декогерентизации одного или нескольких (но не всех сразу!) составляющих его кубитов, поэтому исходное состояние удастся восстановить в первоначальном виде. Но одно дело написать на бумаге красивые формулы и совсем другое – “сказку сделать былью”. В работе [2] японские, английские и немецкие физики продемонстрировали эксперимен-

тальную реализацию аналога предложенного в [1] 9-кубитного алгоритма QEC. Для этой цели они задействовали девять перепутанных волновых пакетов, в каждый из которых можно было контролируемым образом вносить ошибку путем его деполяризации. Без использования QEC состояние “испорченного” пакета-кубита сохранялось с точностью (fidelity) лишь $F = 0.007$, тогда как применение QEC позволило повысить F до 0.88 – то есть почти до единицы. Не надо бояться ошибок, даже если они квантовые. Надо просто уметь их вовремя исправить...

1. P.W.Shor, *Phys. Rev. A* **52**, R2493 (1995).
2. T.Aoki et al., *Nature Phys.* **5**, 541 (2009).

Квантовый футбол



Квантовый футбол. Слева – последовательность операций (π -импульсов) при манипуляции квантовыми состояниями частиц со спином $S = 1/2, 1$ и $3/2$. Справа – зависимости вероятностей найти частицу в том или ином состоянии от времени.

В [1] такой кудит был использован для эмуляции динамики частиц со спином $S = 1/2, 1$ и $3/2$. Эволюцию многоуровневой системы можно назвать “квантовым футболом”: суперпозиция нескольких состояний в некотором смысле эквивалентна тому, что мячом одновременно владеют сразу несколько игроков, перепасываясь друг с другом (см. рис.). В [1] была, в частности, измерена так называемая фаза Берри, возникающая при повороте одиночного спина. Переход от кубитов к кудитам существенно расширяет возможности квантовых вычислений и упрощает моделирование многоуровневых квантовых систем.

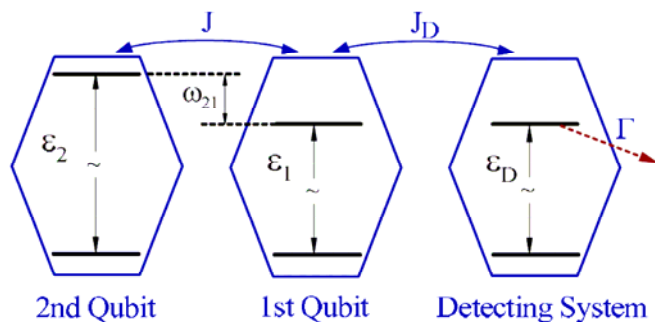
Стандартный подход к квантовой информации основан на использовании двухуровневых физических систем – квантовых битов (кубитов). Но можно задействовать и трехуровневые системы (кутриты), и – в самом общем случае – d -уровневые (кудиты), что позволяет упростить некоторые квантовые вычисления. В работе [1] продемонстрированы когерентные операции со сверхпроводниковым фазовым 5-уровневым кудитом. Преимущество сверхпроводящей (джозефсоновской) цепи перед атомами или квантовыми точками заключается в том, что ее проще настроить под конкретную задачу, и управляется она не только СВЧ-излучением, но также импульсами тока и напряжения.

1. M.Neeley et al., *Science* **325**, 722 (2009).

Взаимопомощь кубитов

Проведение измерения состояний кубитов для получения результата квантовых вычислений представляет собой важную, но трудную задачу. Действительно, для быстрого управления состоянием кубитов можно использовать сильное воздействие, например, мощные электромагнитные импульсы, которые вызывают индуцированные переходы в кубитах. Однако для считывания результата необходимо зарегистрировать состояние отдельного кубита, т.е. спонтанный переход одного электрона. Этот процесс может оказаться гораздо медленнее, поэтому за время измерения состояние кубита мо-

жет изменяться. Причина известна – это взаимодействие с окружением, например, с соседними кубитами. Очевидный путь увеличения точности измерения – использовать ансамбль одинаковых кубитов вместо одного. Подобное резервирование широко применяется в классических компьютерах. В квантовых компьютерах ситуация осложняется тем, что неизвестное состояние квантовой системы невозможно дублировать. Это означает, для создания нескольких одинаковых кубитов в регистре результата надо использовать несколько одинаковых компьютеров. Фактически, это уже есть ансамблевый компьютер.



Условная схема измерения состояния первого кубита, связанного со вспомогательным кубитом.

Может ли вспомогательный кубит, изначально находящийся в некотором определенном состоянии и связанный с измеряемым кубитом, “помочь” измерению. Казалось бы, никак, ведь его исходное состояние никоим образом не зависит от состояния измеряемого кубита. Однако в работе исследователей из Michigan State University (США) [1] получен парадоксальный результат: может! На рисунке приведена условная схема измерения. Измеряемый 1-й кубит может находиться в двух состояниях: в нижнем и верхнем. Измерительная система резонансным образом регистрирует испускаемый фотон, так определяется состояние измеряемого кубита (по факту испускания фотона или нет). Оказывается, если вспомогательный 2-й кубит достаточно сильно связан с измеряемым, то это значительно ослабляет влияние на систему внешних воздействий. Достоинством работы является и то, что авторы рассмотрели реалистические условия, а не идеальные, а именно разнообразные расстройки и затухания в системе.

В.Вьюрков

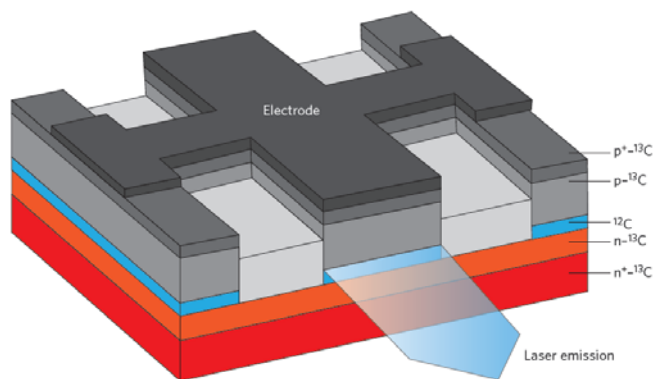
1. *L.Fedichkin, M.Shapiro, M.I.Dykman, Phys. Rev. A 80, 012114 (2009).*

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Изотопы для наноэлектроники

Во многих современных электронных и оптоэлектронных приборах (светодиодах, сотовых телефонах, высокочастотных усилителях, системах спутниковой связи и пр.) используются полупроводниковые гетероструктуры. Работа таких приборов ос-

нована на различии оптических и электронных характеристик полупроводников, формирующих тонкие чередующиеся слои, в том числе – на различной ширине запрещенной зоны E_g в разных полупроводниках. Носители заряда (электроны и дырки) занимают слои с меньшей величиной E_g – квантовые ямы. Таким образом, казалось бы, что для изготовления гетероструктуры требуются как минимум два полупроводника (например, GaAs/AlGaAs или Si/Ge). Но японские ученые показали, что можно обойтись и одним [1]. Они изготовили многослойные алмазные пленки, состоящие из слоев изотопов ^{12}C и ^{13}C . Хотя между этими изотопами и нет “химической разницы”, наличие у ^{13}C лишнего нейтрона приводит, как оказалось, к небольшому, примерно на 20 мэВ, различию E_g слоев ^{12}C и ^{13}C . Формирование квантовых ям ^{12}C в этих “квазигетероструктурах” было подтверждено путем измерения спектров электролюминесценции при 77 К. Из таких структур можно изготовить, например, “алмазный лазер” (см. рис.) с длиной волны излучения в области глубокого ультрафиолета. И хотя из-за малости ΔE_g рабочая температура такого лазера будет очень низкой, можно подумать о создании гибридных структур путем комбинации “изотопической инженерии” алмаза с каким-нибудь широкозонным полупроводником, например, карбидом кремния.



Возможная конструкция лазера на основе слоистой структуры $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$.

Л.Опенев

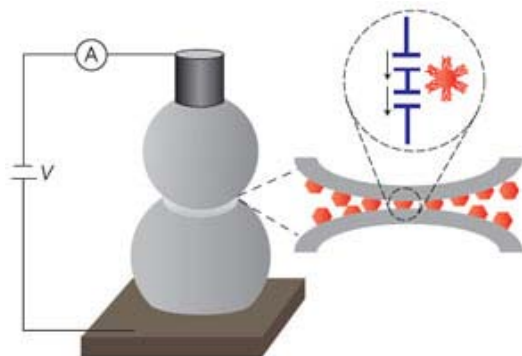
1. *H.Watanabe et al., Science 324, 1425 (2009).*

Наноприборы из капель

Наномасштабные объекты, такие как молекулы или нанокристаллы, могут использоваться в самых различных наноприборах (например, датчиках). Основная проблема заключается в сложности изготовления электрических контактов к ним. Главным препятствием здесь является наноразмерная шероховатость границ контактирующих материалов. В работе [1] сообщается об изготовлении наноэлектронного устройства не с твердыми, а с жидкими электродами: каплями Ga, на поверхности которых адсорбированы активные элементы – наночастицы Au, покрытые монослоем органического материала, выполняющим функцию туннельного барьера (см. рис.). При наличии электрического напряжения U

Перст, 2009, том 16, выпуск 17

электроны один за другим “перепрыгивают” с капли на каплю, а наночастицы играют роль “клапанов”. В определенном диапазоне величин U имеет место эффект кулоновской блокады – типичный признак одноэлектронного характера транспорта заряда. Такие наноэлектронные устройства можно легко изготовить в обычной химической лаборатории. Они обладают воспроизводимыми характеристиками, работают при комнатной температуре и допускают интеграцию с кремниевой технологией. Интересно, что если при контакте двух капель жидкого Ga происходит их мгновенная коалесценция, то присутствие наночастиц Au обеспечивает устойчивость всей системы.



Капли Ga (серый цвет) и адсорбированные на их поверхности нанокристаллы Au (красный цвет).

По материалам заметки
Nature Nanotechn. **4**, 475 (2009).

I. K. Du et al., Small **5**, 1974 (2009).

Спазер — лазер на плазмонах

Плазмоника – быстро развивающаяся область фотоники, использующая электромагнитные возмущения, распространяющиеся вдоль поверхности металлов. Эффекты плазмонного резонанса можно использовать для создания источников излучения, биосенсоров, фотоэлементов и интегральных схем фотоники [1]. Однако для действительно широкого распространения такого типа устройств не хватало одного очень важного элемента, а именно источника когерентного излучения, своего рода плазмонного лазера или спазера (от английской аббревиатуры SPASER — Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Возможность создания спазера была предсказана теоретиками в работе [2], где собственно и был введен этот термин. Предлагалось даже использовать систему таких нанолазеров для создания “леворуких” метаматериалов [3]. Однако только в этом году группе исследователей из нескольких университетов США удалось создать реально работающий спазер [4].

Устройство спазера выглядит незамысловато: золотая частица в оболочке из кварца, содержащей зеленый органический краситель, служащий в качестве активной среды. Размеры золотого ядра 14 нм, а толщина органической оболочки – 15 нм, в ней содержатся порядка трех тысяч люминесцентных

молекул красителя. Когда такие частицы, взвешенные в воде, подсвечиваются лучом лазера 488 нм, на поверхности золотой частицы возбуждаются плазмоны. Сильное затухание, свойственное плазмонам, компенсируется усилением в активной среде. Мода электромагнитных колебаний, возникающая в спазере (рис. 1 б), соответствует длине волны света 520 нм. В этом проявляется одна из замечательных особенностей плазмонного резонанса: колебания на оптической частоте могут “уместиться” в резонаторе размером всего несколько десятков нанометров (вследствие того, что скорость плазмонных волн на порядок меньше скорости света). Это позволяет создавать нанолазеры с размером много меньше длины волны излучаемого ими света, что дает основания для надежд на скорое воплощение идей интегральной фотоники.

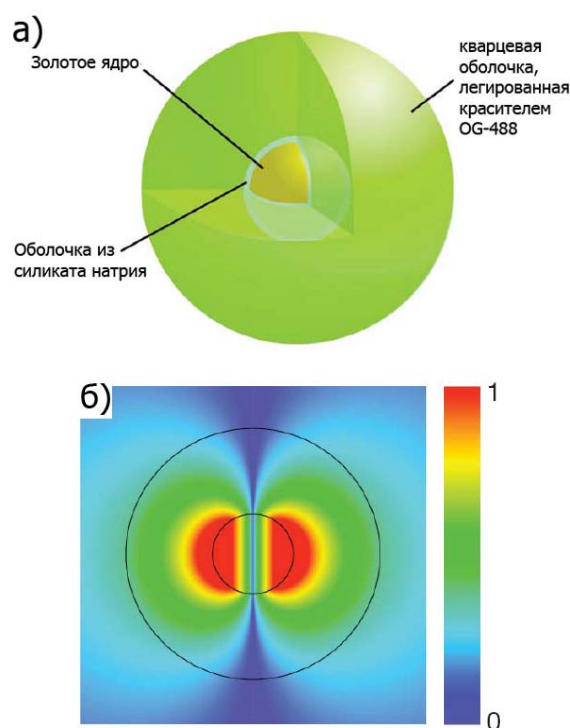


Рис. 1. а) Схематическое изображение спазера: золотая частица окружена оболочкой из кварца, легированного органическим красителем зеленого цвета, которая играет роль активной среды; б) мода электромагнитных колебаний в частице (цветом показана амплитуда колебаний).

А. Пятаков

1. [ПерсТ 15, вып. 23, с. 6 \(2008\).](#)
2. *D.J.Bergman, M.I.Stockman, Phys. Rev. Lett.* **90**, 027402 (2003).
3. *A.K.Sarychev, G.Tartakovsky, Phys. Rev. B* **75**, 085436 (2007).
4. *M.A.Noginov et al., Nature* **460**, 1110 (2009).

Камера-обскура в нанолитографии

Камера-обскура – это ящик, в одной стенке маленькое отверстие, в другой экран. Эти камеры до сих пор используют в фотографии. Отверстие исполняет роль линзы, причем очень хорошей – без дисторсии. Недостаток очевиден: по сравнению с линзой отверстие собирает очень мало света.

Сотрудники Института спектроскопии РАН П.Н. Мелентьев, Д.А. Лапшин, В.И. Балыкин и сотрудники МФТИ Е.П. Шешин и А.С. Батурич предложили и реализовали способ формирования наноструктур с помощью аналога оптической камеры-обскуры [1]. В данном случае она служит для уменьшения изображения. Материал наноструктуры в виде пучка атомов проходит через маску, затем – через отверстие, формируя уменьшенное изображение фигуры маски на подложке (см. рис.).

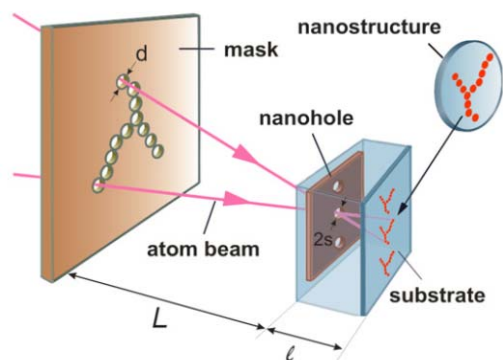


Схема формирования уменьшенного изображения маски.

В эксперименте удалось добиться уменьшения изображения в 2500 раз и изготовить наноструктуры с характерным размером 30 нм на кремниевой подложке. Перед началом эксперимента пришлось оценить теоретически оптимальные размеры отверстия и расстояний от него до маски и подложки. В качестве демонстрации возможностей метода были сформированы тестовые структуры в виде крестов с шириной полосок 30 нм.

Как уже было сказано, отверстие играет роль линзы, но пропускает только небольшую часть падающего потока. В этом смысле линзы обладают несомненным преимуществом. Линзы для фокусировки пучков нейтральных атомов разрабатываются, но это очень сложные конструкции, в которых, к тому же не удается устранить дисторсию (искажение краев изображения) и абберацию. Отклонение нейтральных атомов в этих линзах обусловлено градиентом квадрата напряженности поля лазерной волны. Эффект основан на поляризации атомов в поле волны.

Предложенная авторами простая технология формирования наноструктур ждет своего практического применения.

В.Вьюрков

I. P.N.Melentiev et al., Nanotechnology 20, 235301 (2009).

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Что нужно для безопасного использования наноматериалов?

Учёные разных стран продолжают активно обсуждать вопросы, связанные с безопасностью применения наноматериалов (НМ). К сожалению, вопросов этих меньше не становится. “Известные неизвестные” (“*the known unknowns*”) аспекты НМ обсужда-

ются в работе датских исследователей [1]. Авторы проанализировали 31 документ (недавние отчёты и статьи ведущих учёных о возможных рисках применения наноматериалов) и обнаружили серьёзные пробелы в знаниях о воздействии НМ на здоровье, окружающую среду, безопасность. В основном неопределенность связана с отсутствием эталонов и стандартизации методологии тестирования; также неизвестны судьба и поведение НМ в окружающей среде, токсичность для человека и среды, и, в меньшей степени, торгово-промышленные аспекты (включая жизненный цикл). Авторы признают, что их анализ не обязательно отражает все неопределенности, связанные с НМ. Тем не менее, он важен, поскольку является первой попыткой систематического описания неопределенности как научного понятия, связанного с потенциальными рисками наноматериалов. Выводы исследователей таковы - мы находимся на самом начальном этапе понимания того, как воздействуют НМ. Для эффективного и быстрого уменьшения пробелов в знаниях в первую очередь требуется разработать необходимые методы тестирования и полного определения характеристик наноматериалов. С этим согласны и авторы обзора [2], посвященного оценке токсичности с целью безопасного применения НМ. Они проанализировали, как влияют на токсичность характеристики наноматериалов - размер, химия поверхности, морфология, кристаллическая структура и др. Вот некоторые примеры, приведенные в [2]. Наночастицы TiO_2 размером 20 нм, в отличие от 250 нм - частиц, приводят к серьезным воспалениям в легких. Наночастицы золота, считающиеся нетоксичными, при размере 1.4 нм могут вызвать быструю гибель клеток. Наночастицы 50-120 нм Al снизили жизнеспособность клеток, а от аналогичных по размеру наночастиц Al_2O_3 заметного эффекта не было. Покрытие наночастиц серебра полисахаридами снизило токсичность. Наночастицы анатаза и рутила, имеющие один и тот же химический состав TiO_2 , но разную кристаллическую структуру, имеют разные уровни токсичности.

Как уже говорилось выше, кроме характеристик самих материалов важны и методические особенности исследований. Например, при проведении экспериментов *in vitro* в зависимости от среды (вода, клеточная среда, добавление сыворотки) сильно меняется агрегация частиц. Это тоже надо учитывать при оценке токсичности, ведь наночастицы малых размеров в агрегатах могут вести себя как крупные. В таблице показано, как меняется размер частиц при приготовлении раствора в деионизированной воде ($\text{DI H}_2\text{O}$) и клеточной среде определенного типа (RPMI Media).

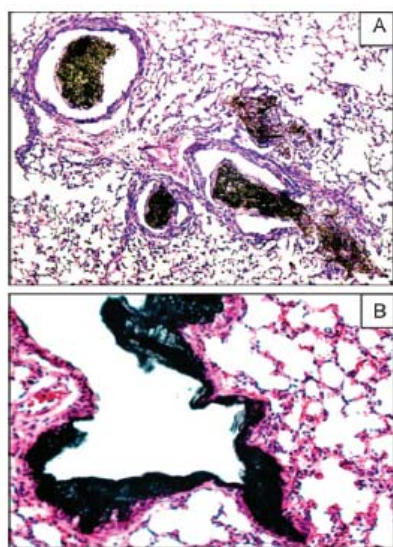
Важно учитывать и методы приготовления растворов, суспензий (ультразвуковое или магнитное перемешивание и др.). Авторы [2] рекомендуют использовать кратковременное УЗ перемешивание

непосредственно перед экспериментом, а агломерацию снижать, применяя ПАВ (см., например, [3]).

Таблица. Размер частиц в разных растворах

Частицы	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cu
Исходные	30 нм	39 нм	60 нм
В р-ре DI H ₂ O	210 нм	796 нм	423 нм
В р-ре RPMI Media	1430 нм	2510 нм	532 нм

Уровень токсичности наноматериала зависит и от функциональных групп, присутствующих на его поверхности. Например, мыши, в трахею которых вводили 5 мг/кг многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT), погибли сразу, в их легких были



патологические изменения, а такая же доза CN_x-MWCNT не вызвала воспалительных реакций (рис.1).

Рис.1. Изменения в легких у мышей, в трахеи которых были введены CN_x-MWCNT (А) и чистые MWCNT (В) [2].

Споры о том, какие нанотрубки вредны и насколько, под-

тверждают необходимость тщательного исследования поверхности, в том числе и при применении ПАВ. Недавно испанские исследователи получили результаты, свидетельствующие о вредном воздействии MWCNT на эмбрионы дафнии (мелкие рачки) и рыбы-зебры (zebrafish)* [4]. Это значит, что

наноматериалы могут повлиять и на потомство. Авторы не исключают, что эффект мог быть вызван применением ПАВ или присутствием катализатора.

Еще одна проблема, на которую указывают авторы [2], но которая пока не привлекла большого внимания - для изучения отдаленных эффектов *in vivo*, да и *in vitro* тоже, наноматериалы должны быть стерилизованы, чтобы исключить загрязнение бактериями. Обычно применяют автоклавы, но это не подходит для наноматериалов – возможны структурные и другие изменения - окислирование, образование агрегатов, подтвержденное экспериментально для наносфер и нанокапсул. Другой вариант – использование химикатов – может быть вреден и для людей, и для окружающей среды. Облучение УФ может изменить поверхностные свойства НМ и структуру. Обработка в этаноле не убирает споры. Таким образом, следует разработать новые методы стерилизации, возможно, на основе γ-облучения.

Неясным остается и вопрос определения дозы – по числу частиц, по удельной поверхности, отношению массы к объему?... В целом авторы обзора [2] считают, что для изучения воздействия НМ надо научиться создавать однородные дисперсии наночастиц, четко и полно определять их физико-химические свойства (состав, концентрацию, удельную поверхность, поверхностную энергию, размеры и форму, размеры и заряд в растворе). Синтез, обработка, определение характеристик, применение наноматериалов находятся на начальной стадии развития. Требуется междисциплинарный подход (рис.2), который поможет ответить на важнейшие вопросы: 1) контактируют ли НМ с клетками, и попадают ли внутрь (механизм)?; 2) воздействуют ли НМ на белки цитоскелета (клеточного каркаса)? 3) разрывают ли они мембраны внутренних органелл*; 4) каково общее воздействие на клеточную функцию (токсичность, клеточный стресс)?

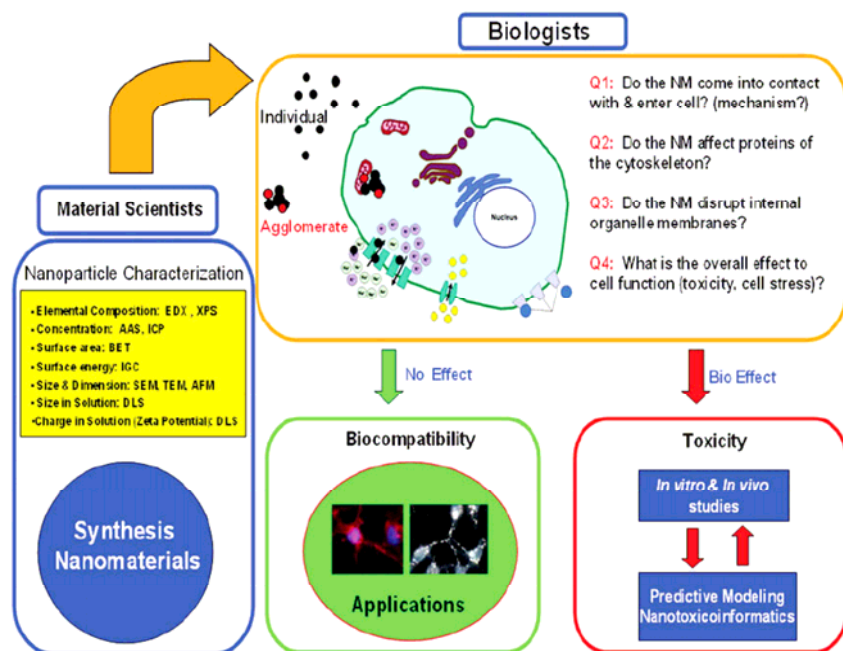


Рис.2. Схема междисциплинарного подхода определения воздействия НМ, предлагаемая авторами [2].

Дополнительные проблемы возникают при оценке иммунотоксикологии [5]. Фармацевтическая промышленность постоянно увеличивает выпуск лекарств и диагностических средств на основе наночастиц. Некоторые из них должны целенаправленно воздействовать на иммунную систему, другие, наоборот, не должны никак на нее вли-

ять. Необходимо разработать стандартизованные методы оценки для каждого вида наноматериалов, чтобы можно было сравнивать результаты, полученные в разных лабораториях. Более того, нужно изучить взаимодействие НМ со всеми реагентами, используемыми в экспериментах по оценке иммунотоксикологии *in vitro*, сначала без клеток, чтобы исключить ложные эффекты. Эксперименты *in vivo* авторы рекомендуют проводить не на крысах, а на свиньях, поскольку они более чувствительны к иммунотоксикологии наночастиц. Но главное – необходимость разработки новых нормативных документов для оценки иммунотоксичности лекарственных средств на основе НМ. Нельзя пользоваться правилами, утвержденными для обычных лекарств. Процесс разработки длительный и не может начаться без предварительной научной проработки.

О.Алексеева

* Рыба-зебра всё чаще используется в лабораторных опытах вместо мышей. Ее сердце, почки, кости, кровь во многом аналогичны таковым у высших животных. Кроме того, каждые 4-5 дней она способна откладывать до 200 икринок.



** Органеллы – постоянные структуры клеток (например, клеточное ядро, митохондрии), осуществляющие определенные жизненно важные функции.

1. K.D.Grieger *et al.*, *Nanotoxicology* **3**, 1 (2009).
2. S.M.Hussian *et al.*, *Adv. Materials* **21**, 1549 (2009).
3. [ПерсТ 15, вып. 8, с. 5 \(2008\).](#)
4. M.Olasagasti *et al.*, *J. Phys.: Conf. Series* **170**, 012018 (2009).
5. M.A.Dobrovolskaia *et al.*, *Nature Nanotech.* **4**, 411 (2009).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Наношаблон для упорядоченных кластерных ансамблей

Наношаблоны играют ключевую роль в создании биосенсоров, органических фотогальванических элементов и многих других приложений и устройств молекулярной электроники. Авторам работы [1] на примере фуллеренов C_{60} удалось продемонстрировать, что молекулярные пленки титанил фталоцианина (TiOPc) могут образовывать высокоупорядоченную “дислокационную сетку”, которую затем можно использовать в качестве основы для контролируемого роста кластерных ансамблей. Сами молекулярные пленки изготавливались *in situ* посредством осаждения на серебряную подложку Ag(111) из газовой фазы, а дальнейшее исследование проводилось при комнатной температуре в условиях сверхвысокого вакуума. Авторы обнаружили, что молекулы TiOPc (рис. 1а) образуют треугольную “дислокационную сетку” (рис. 1б), а при более детальном рассмотрении оказалось, что домены демонстрируют завидное единообразие в раз-

мерах: 11–13 молекул на каждой из сторон треугольника (рис. 1в). Была предложена модель, согласно которой все молекулы в рамках одного домена имеют одинаковую ориентацию с углом наклона около 30° по отношению к плоскости подложки. Молекулы соседних доменов ориентированы противоположно друг другу, что способствует стабилизации их границ (A1, A2 и B на рис. 1г). При комнатной температуре данная конфигурация оказалась очень устойчивой: ее переход в гексагональную фазу становится возможным лишь после термического отжига при 390 К. Изготовив наношаблон с помощью TiOPc молекул, авторы перешли непосредственно к созданию упорядоченных массивов C_{60} . Согласно принятой модели, фуллерены могут занимать одну из трех типов областей на поверхности TiOPc: непосредственно над TiOPc треугольными доменами, вдоль границ доменов (пунктирные линии на рис. 1г) и, на так называемом, “месте соприкосновения” шести соседних доменов (круг на рис. 1г). Последнее из возможных месторасположений позволит фуллеренам напрямую взаимодействовать с серебряной подложкой. В доменах с идеальными границами (рис. 1г) площадь “серебряного участка” составляет 3–4 nm^2 , таким образом здесь смогут комфортно расположиться одновременно три молекулы C_{60} . Но, как выяснилось, на самом деле большая часть доменов неидеальна, т.е. в “месте соприкосновения” отсутствуют от трех до шести молекул TiOPc. Площадь таких областей составляет 8–12 nm^2 .

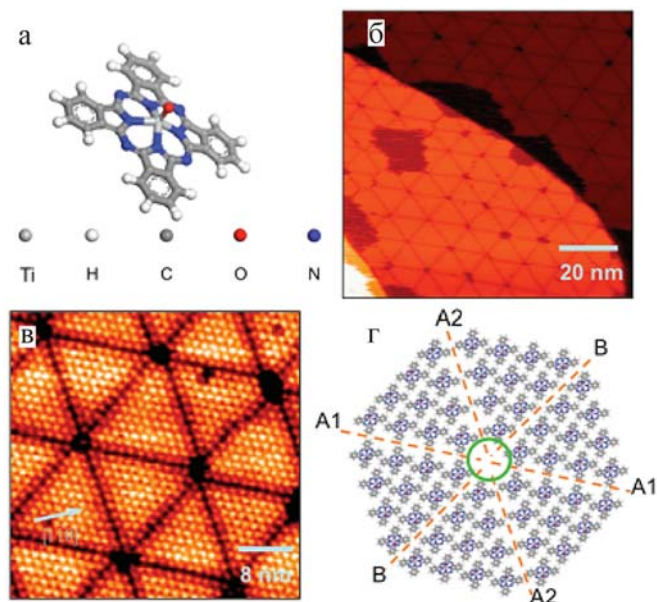


Рис. 1. а) Молекула титанил фталоцианина (TiOPc); б) СТМ-изображение TiOPc монослоя (домены TiOPc образуют треугольную “дислокационную сетку”); в) СТМ-изображение треугольной сетки с молекулярным разрешением (каждой молекуле соответствует яркая точка); г) структурная модель треугольной сетки (для ясности на границах домена показаны только четыре молекулы).

Осаждение фуллеренов C_{60} на TiOPc наношаблон ведет к образованию двумерных упорядоченных массивов (рис. 2а) с расстоянием между фуллере-

ПерсТ, 2009, том 16, выпуск 17

нами около 14 нм, что соответствует характеристическому размеру треугольного домена TiOPc. Кластеры C₆₀ расположены как раз в “местах соприкосновения” шести доменов. Профиль топографической линии фуллеренов и структуры TiOPc (пунктирная линия на рис. 2а) подтверждает непосредственное взаимодействие кластеров с серебряной подложкой. На рис. 2б отчетливо видно, что молекулы C₆₀ образуют “ядро” – остов фуллеренового ансамбля и “кромку”, состоящую из менее связанных друг с другом фуллеренов. Диаметр ансамблей колеблется от 1 до 12 нм (рис. 2в). В итоге полученная система оказалась даже стабильней чистой TiOPc сетки: она остается устойчивой даже при нагревании до 420 К. По мнению авторов, им удалось создать не просто наношаблон, а универсальный объект, который с успехом может использоваться на стыке подходов современных “снизу-вверх” и “сверху-вниз” технологий.

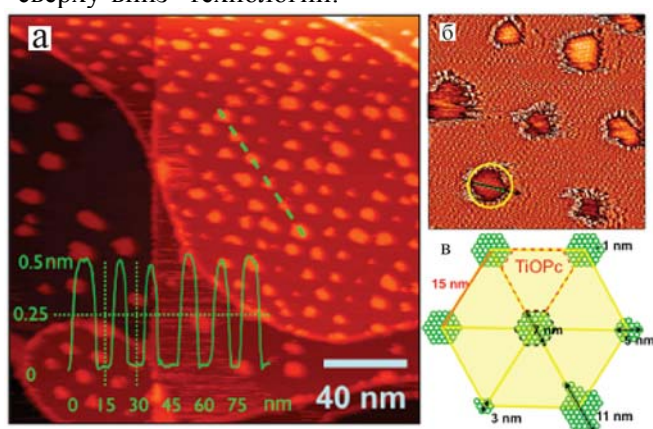


Рис. 2. а) СТМ-изображение фуллеренов C₆₀, расположенных в вакансиях, образованных доменами TiOPc (на вставке изображена линия профиля шести фуллеренов C₆₀, расположенных вдоль пунктирной линии); б) СТМ-изображение фуллеренов C₆₀: отчетливо видны “ядро” из плотноупакованных фуллеренов и “кромка”, состоящая из менее связанных друг с другом кластеров C₆₀; в) схематическое изображение ансамблей фуллеренов C₆₀ и доменов TiOPc.

М.Маслов

1. Y.Wei et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12026 (2009).

Новый способ получения графенов

Один из распространенных простых и дешевых методов получения графенов в макроскопических количествах основан на окислении кристаллического графита с последующим отделением друг от друга (экслофацией) окисленных графеновых слоев. Графены образуются в результате химического восстановления оксида графена, которое проводят обычно в присутствии поверхностно-активных жидкостей. Недостаток такого подхода состоит в трудности полного восстановления оксида графена, так что свойства неполностью восстановленных графенов существенно отличаются от соответствующих характеристик идеальных образцов. Указанным недостатком не обладает подход, разработанный недавно

группой исследователей из университетов Голландии, Швеции и США [1], которые вместо кислорода использовали молекулярный бром. Преимущество использования брома в качестве промежуточного агента при эксфолиации графеновых листов связано с малой энергией когезии молекулы Br₂ к поверхности графена (согласно расчетам, около 400 мэВ на атом углерода), что облегчает процедуру удаления брома.

В качестве исходного материала для получения графеновых листов использовали графитовую бумагу толщиной 0.5 мм, порезанную на квадратные кусочки площадью 1 см². Эти кусочки массой около 5 мг вводили в насыщенный раствор брома в деионизованной воде объемом 4 мл, где выдерживали в течение 48 ч. Обработанные таким образом образцы просушивались в течение часа на воздухе при комнатной температуре. После этого исходные кусочки графитовой бумаги, а также кусочки, выдержанные в водном растворе брома, вновь помещали в ванночку с водой объемом 4 мл и в течение 10 мин подвергали ультразвуковому воздействию на частоте 45 кГц при мощности 100 Вт. Полученные образцы графитовой бумаги и бумаги, обработанной бромом, исследовали с помощью КР-спектрометра, рентгеновского фотоэлектронного спектрометра, а также с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов. Сравнение образцов графенов, полученных при использовании интеркаляции брома, с подобными образцами, полученными без использования этой процедуры, показывает, что интеркаляция брома существенно способствует отделению графеновых слоев и уменьшению среднего числа слоев в образцах. Тем самым открывается новый путь к относительно недорогому синтезу графенов в макроскопических количествах.

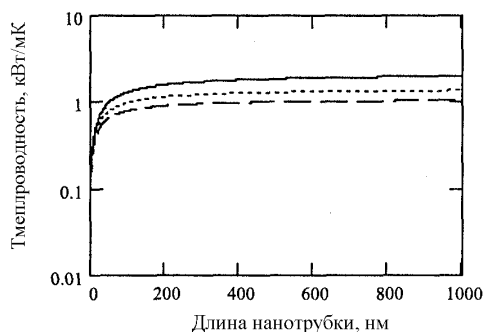
А.Елецкий

1. E.Widenkvist et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 112003 (2009).

Теплопроводность углеродных нанотрубок

К числу необычных свойств УНТ относится аномально высокий коэффициент теплопроводности, который объясняется их регулярной структурой, содержащей лишь небольшое количество дефектов и примесных центров. В подобных структурах основной механизм переноса тепла связан с акустическими фононами, распространяющимися вдоль трубки. Число фононных каналов зависит от геометрии УНТ, что объясняет растущую зависимость коэффициента теплопроводности нанотрубки от ее длины и диаметра. Такая зависимость, не присущая макроскопическим материалам, является одним из проявлений размерного эффекта в нанометровых системах. Детальное исследование этого эффекта представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес со стороны многих исследовательских групп. Так, недавно группа исследователей из

University of Illinois (США) [1] опубликовала теорию, описывающую зависимость коэффициента теплопроводности УНТ от температуры и геометрии образца, содержащего небольшое число точечных дефектов. Используемый авторами аналитический подход основан на дебаевской модели теплопроводности твердых тел. В соответствии с этим подходом, в отсутствие дефектов реализуется баллистический механизм фононной теплопроводности, согласно которому фононы переносят тепловую энергию из более нагретой области УНТ в более холодную без рассеяния. Баллистический механизм переноса тепла имеет место в случае коротких УНТ, длина которых меньше средней длины пробега фононов, определяемой фонон-фононным рассеянием и составляющей при комнатной температуре величину около 2 мкм. Поскольку энергия образования дефектов в УНТ весьма велика (3 – 4 эВ), равновесная концентрация дефектов при комнатной и более низкой температуре не превышает величину 10^{-12} , что позволяет не учитывать влияние структурных дефектов на теплопроводность. Однако структурные дефекты, неизбежно присутствующие на краях нанотрубки, являются рассеивающими центрами для фононов и ограничивают скорость переноса тепла. Учет этого обстоятельства приводит к зависимости коэффициента теплопроводности однослойной УНТ от ее длины, представленной на рисунке.



Зависимость коэффициента теплопроводности однослойной УНТ от ее длины, вычисленная с учетом краевых эффектов: T = 300 К (сплошная линия); T = 450 К (пунктир); T = 600 К (штриховая линия).

Как видно, с ростом длины УНТ роль краевых эффектов снижается, и зависимость теплопроводности от длины практически пропадает.

А. Елецкий

1. K.Sun et al., *J. Appl. Phys.* **105**, 074316 (2009).

НОВЫЕ ИЗДАНИЯ



Вышла в свет книга Ю.А.Изюмов, Э.З.Курмаев “Высокотемпературные сверхпроводники на основе FeAs-соединений”. Книга опубликована Научно-издательским центром “Регулярная и хаотическая динамика”. Книгу можно приобрести в Интернет-магазине <http://shop.rcd.ru>.

Предлагаемая книга является первой в мировой литературе монографией, посвященной физике FeAs-систем. В ней анализируются физические свойства и электронные модели нового класса высокотемпературных сверхпроводников в слоистых соединениях на основе железа. Книга рассчитана на широкий круг читателей: она будет полезна специалистам, работающим в области сверхпроводимости и магнетизма, аспирантам, студентам и всем тем, кто хочет ознакомиться с этой актуальной областью физического материаловедения.

КОНФЕРЕНЦИИ

Конференция (школа-семинар) по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и северо-запада, 29-30 октября 2009 года

Молодежная конференция 2009 г. продолжает традицию Итоговых семинаров по физике и астрономии по результатам конкурсов грантов для молодых ученых Санкт-Петербурга, проводившихся в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе и Научно-образовательном центре в течение более десяти лет, с середины 90-х.

Важные даты

срок подачи тезисов - **21** сентября 2009

Web: <http://physica.spb.ru>

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

Ответственный редактор: И.Чугуева, e-mail: irina@issp.ras.ru

Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин

В подготовке выпуска принимали участие: О.Алексеева, В.Вьюрков, А.Елецкий,

М.Маслов, Л.Опенев, А.Пятаков

Компьютерный ввод, макет: И.Фурлетова

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