

В этом выпуске:

## СВЕРХПРОВОДНИКИ

### Оптимизация пиннинга в $YBa_2Cu_3O_7$

Одной из основных характеристик сверхпроводников является критическая плотность тока  $J_c$  (и, соответственно, критический ток  $I_c$ ). В купратных ВТСП величина  $J_c$  при  $H=0$  очень большая, но с ростом  $H$  быстро уменьшается, что ограничивает использование ВТСП в силовых электрических устройствах и обмотках мощных магнитов при температуре жидкого азота. Для увеличения  $J_c$  в сверхпроводник намеренно вводят дефекты – центры пиннинга, которые препятствуют свободному перемещению магнитных вихрей, приводящему к диссипации энергии. Задача состоит в определении оптимальных размеров и формы центров пиннинга, а также их количества и расположения в образце.

После ионного облучения монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_7$  наблюдается существенное увеличение  $J_c$ , из чего можно сделать вывод, что радиационные дефекты, имеющие форму длинных узких “столбиков”, являются эффективными центрами пиннинга магнитного потока. У эпитаксиальных пленок  $YBa_2Cu_3O_7$  величина  $J_c$  в 2 ÷ 3 раза больше, чем у монокристаллов. Микроскопия показала, что по сравнению с монокристаллами дефектная микроструктура пленок гораздо богаче. Это навело сотрудников Los Alamos National Laboratory (США) на мысль, что комбинация нескольких различных сортов дефектов может привести к “конструктивной интерференции” вкладов в силу пиннинга от каждого из них. Они разработали методику изготовления пленок  $YBa_2Cu_3O_7$ , содержащих включения примесной фазы  $BaZrO_3$  двух типов: хаотически распределенные наночастицы и ориентированные преимущественно в одном направлении (но под небольшим углом друг к другу) “столбики” [1]. Соотношение между концентрациями этих дефектов можно регулировать, просто изменяя температуру  $T_0$  подложки и скорость роста пленки в процессе ее лазерного осаждения, что связано с различной кинетикой формирования пленки. Совместный анализ зависимостей  $J_c$  от  $H$  и микроструктуры пленок, полученных при различных условиях, показал, что  $J_c$  в сильном поле максимальна в том случае, когда количество наночастиц и “столбиков” примерно одинаково (рис. 1). Это имеет место при  $T_0 = 785 - 800$  °С. Полученные результаты авторы [1] объясняют подавлением крипа магнитного потока, обусловленного расширением двойного кинка на вихре, который прикреплен одновременно к двум “столбикам” (рис. 2). Они полагают, что причиной более низкой  $J_c$  монокристаллов, облученных тяжелыми ионами, является отсутствие в них наночастиц, которые являются гораздо более эффективными центрами пиннинга, чем точечные радиационные дефекты, образующиеся при облучении вместе со “столбиками”. Таким образом, основной вклад в силу пиннинга дают столбчатые дефекты, а “вспомогательный” пиннинг на наночастицах препятствует крипу. Для практически целей очень важно и то, что в пленках, полученных по оптимальной технологии, величина  $J_c$  практически не зависит от ориентации магнитного поля относительно нормали к поверхности пленки.

И далее ...

- 2 Сверхпроводящий,  
когда мокрый

## КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

- 2 Ридберговские молекулы

## МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- 3 Побочный продукт магнитных  
спиралей

## НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

- 4 Наночастицы золота  
против рака

## СПИНТРОНИКА

- 4 Баллистический спиновый  
резонанс

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 5 Суперионная проводимость  
фуллерита

- 6 Углеродные нанотрубки  
проходят сквозь  
клеточные стены

- 8 Наноленты из нанотрубок



Рис. 1. Включения  $\text{BaZrO}_3$  в пленках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , полученных при различных температурах подложки  $T_0 = 840^\circ\text{C}$ ,  $785^\circ\text{C}$ ,  $765^\circ\text{C}$  (сверху вниз). Рисунок сделан на основании данных просвечивающей электронной микроскопии. Красные линии – предполагаемое расположение магнитных вихрей, прикрепленных одновременно к нескольким центрам пиннинга. Масштабная шкала 25нм.

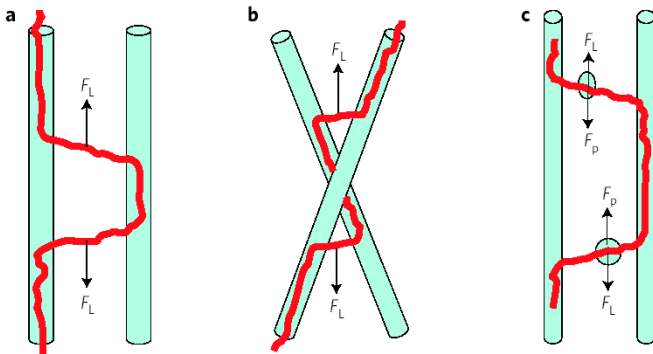


Рис. 2. Иллюстрация механизма крипа магнитного потока за счет расширения двойного кинка на магнитном вихре, прикрепленном к двум соседним столбчатым дефектам: (a) если дефекты параллельны друг другу, то кинк быстро расширяется; (b) разориентация дефектов затрудняет расширение кинка; (c) наличие наночастиц полностью подавляет этот механизм крипа.

Чего явно недостает работе [1] – так это строгого теоретического анализа влияния “ландшафта пиннинга” на  $J_c$ . Но в этом нет вины ее авторов. Ведь практически все известные модели пиннинга основаны на идеализированных представлениях об ответственной за пиннинг дефектной микроструктуре сверхпроводников. Для дальнейшего развития теории необходимо учесть “синергетический эффект” при взаимодействии магнитных вихрей с дефектами разного типа и отказаться от парадигмы “один вихрь – один дефект”.

Л.Опенюв

1. B.Maiorov et al., *Nature Mater.* **8**, 398 (2009).

## Сверхпроводящий, когда мокрый

Высокотемпературная сверхпроводимость слоистых оксидников была открыта в соединении  $\text{LaFeAsO}$ , допированном фтором. Вскоре были найдены и другие безмедные ВТСП из этого семейства. Все они становятся сверхпроводниками только после соответствующего допирования (дырочного или электронного). Критическая температура  $T_c$  максимальна (56 К) в  $\text{GdFeAsO}$ , допированном таллием. Недавно, однако, появилось сообщение [1] о сверхпроводимости *недопированного* арсенида стронция и железа  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ . История почти детективная. Тонкие пленки  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ , полученные лазерным осаждением, оказались несверхпроводящими, как и ожидалось. Но при повторных измерениях, выполненных через несколько часов, в них обнаружили сверхпроводящий переход при  $T_c = 26$  К. Все это время пленки хранились на воздухе. Было понятно, что именно из воздуха в них попало “нечто”, кардинально изменившее электрические свойства. Стали разбираться. Поочередно исключили примеси кислорода, азота и диоксида углерода в качестве возможных стимуляторов сверхпроводимости. Оказалось, что все дело в парах, которые проникают в пленки из окружающей атмосферы. Вообще-то эффект появления сверхпроводимости за счет интеркаляции молекул воды был известен и ранее. Он наблюдался в некоторых экзотических слоистых сульфидах и оксидах. Но всякий раз это было связано с увеличением межслоевого расстояния, то есть – с “двумеризацией” кристаллической решетки (и, соответственно, электронных характеристик). А проникновение воды в  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ , как выяснилось, приводит к сближению атомных слоев. Чем объяснить “мокрую сверхпроводимость” оксидников? Ответ на этот вопрос может, во-первых, стать ключом к механизму сверхпроводимости безмедных ВТСП, а во-вторых – подсказать путь повышения их критической температуры.

По материалам заметки *Nature Mater.* **8**, 370 (2009)

1. H.Hiramatsu et al., <http://arxiv.org/abs/0903.3710> (2009).

## КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

### Ридберговские молекулы

В обычных атомах электроны локализованы около ядер на расстоянии  $\sim 0.1$  нм. В так называемых ридберговских атомах, по крайней мере, один из электронов находится в сильно возбужденном состоянии с очень большим главным квантовым числом  $n$ . Эффективный радиус “орбиты” такого электрона может достигать нескольких десятков нанометров и более. В обычных двухатомных молекулах расстояние  $R$  между атомами по порядку величины равно длине локализации валентных электронов, то есть все тем же 0.1 нм. При такой величине  $R$  энергия взаимодействия атомов  $U$  имеет минимум глубиной  $\sim 1$  эВ. Теория предсказывает, что

ПерТ, 2009, том 16, выпуск 9

если один из атомов находится в основном состоянии, а другой является ридберговским, то при больших  $R$  функция  $U(R)$  осциллирует и имеет много минимумов, каждый из которых отвечает одному из равновесных межатомных расстояний.

Экспериментальное подтверждение существования таких ридберговских молекул получено в работе [1] немецких (Universität Stuttgart) и американских (University of Oklahoma) ученых. Они изготовили молекулы  $Rb(5s)-Rb(ns)$  с  $n = 34 \div 40$ . Энергия связи атомов в этих молекулах составляет  $\sim 10^{-8}$  эВ (поэтому для их “синтеза” требуются сверхнизкие температуры  $\sim 1$  мК), а расстояние между атомами – около 100 нм. Данные спектроскопии ридберговских молекул хорошо согласуются с расчетами, выполненными в рамках достаточно простой модели псевдопотенциала, которую Э.Ферми предложил еще в 1934 году (современные квантово-химические численные методы, основанные на разложении волновой функции по гауссовым орбиталам, не в состоянии описать чрезвычайно слабую связь между атомами в ридберговской молекуле). Хотя измеренное в [1] время жизни ридберговских молекул составило всего лишь 18 микросекунд, не стоит пока отмахиваться от этого творения рук человеческих как от какой-то экзотики. Кто знает, к чему приведут дальнейшие попытки конструирования искусственных атомных и молекулярных систем? А вдруг удастся изготовить макроскопическое “ридберговское твердое тело”?

1. V.Bendkowsky et al., Nature 458, 1005 (2009).

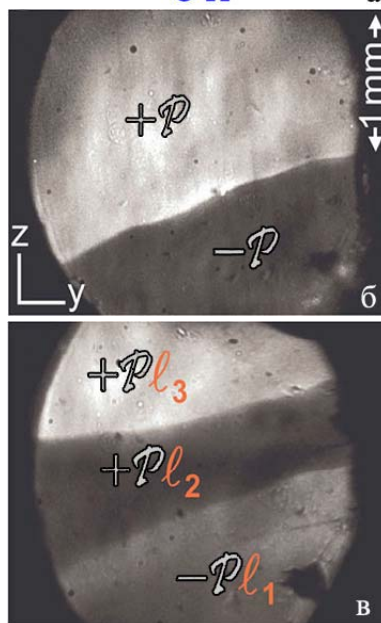
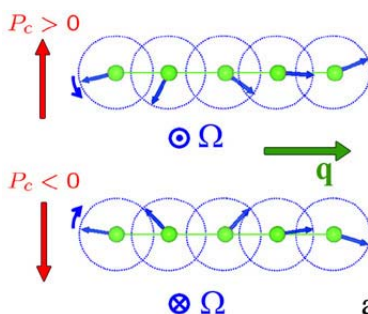
## МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

### Побочный продукт магнитных спиралей

В работе немецких ученых [1] сообщается о наблюдении сегнетоэлектрических доменов необычного свойства: электрическая поляризация в них вызвана магнитными спиральюми.

Несобственными сегнетоэлектриками называют кристаллы, в которых электрическая поляризация является следствием какого-либо другого упорядочения, с параметром порядка, пропорциональным не поляризации, а иной физической величине [2]. Если электрическая поляризация является “побочным продуктом” магнитного упорядочения, то в этом случае вещество относят к материалам с несколькими видами упорядочения – *мультиферроикам*. Наиболее сильно взаимосвязь магнитных и электрических свойств выражена в соединениях, в которых поляризация является следствием спирального упорядочения (см. например, [3]). Как будет направлена поляризация зависит от киральности спирали, т.е. от направления вращения намагниченности: по или против часовой стрелки. Ось вращения намагниченности  $\Omega$ , волновой вектор  $q$ , и вектор электрической поляризации  $P$  образуют правую тройку взаимно перпендикулярных векторов  $P \sim [\Omega \times q]$  (рис.а). Несмотря на обилие работ, по-

священных этому виду мультиферроиков, до сих пор не удавалось продемонстрировать одного из важнейших признаков упорядочения – наличие доменов. В работе [1] такие “спиральные” домены, наконец, удалось увидеть.



Магнитные спирали порождают электрическую поляризацию: а - тройка взаимно перпендикулярных векторов: ось вращения  $\Omega$ , направление модуляции  $q$  и полярный вектор  $P$  [4]; б - оптическое изображение поверхности  $MnWO_4$  на второй гармонике (2.15 эВ), на котором видны сегнетоэлектрические домены, соответствующие магнитным спиральям противоположных киральностей; в - изображение антиферромагнитных доменов  $l_1, l_2, l_3$  в том же образце (вторая оптическая гармоника, 2.75 эВ) [1].

Наличие доменов продемонстрировано в образцах кристаллов  $MnWO_4$  с помощью наблюдения на второй оптической гармонике (рис. б) – метода, позволяющего обнаружить не только сегнетоэлектрические, но и значительно более трудно обнаружимые антиферромагнитные [5] и ферроторидные домены [6]. Кстати, в том же образце, где обнаружены домены магнитных спиралей, можно наблюдать антиферромагнитные домены, отличающиеся гораздо большим разнообразием – восемь типов, четыре из которых имеют одну киральность, а оставшиеся – противоположную. Так на рисунке (в) видны области и границы, их разделяющие, для доменов одной ( $l_2$  и  $l_3$ ) и противоположной ( $l_2$  и  $l_1$ ) киральности. В последнем случае доменная граница является не только антиферромагнитной, но одновременно и сегнетоэлектрической (ср. рис. (б) и (в)).

Как и следовало ожидать, электрическое поле, приводит к уменьшению доменов с поляризацией, направленной против поля, и при дальнейшем увеличении напряженности поля вызывает однодоменное состояние (по поляризации, но не по антиферромагнитному упорядочению!). Интересно, что магнитное поле, подавляя спиновую модуляцию и при-

вода к коллинеарному расположению магнитных моментов, тем не менее, не может переключить киральность: после снятия магнитного поля спиральные домены восстанавливаются [1].

А.Пятаков

1. D.Meier et al., *Phys. Rev Lett.* **102**, 107202 (2009).
2. Б.А.Струков, А.П.Леванюк, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*, Москва, Физматлит (1995).
3. [Перст 15, вып. 18, с.4 \(2008\).](#)
4. Y.Yamasaki et al., *Phys. Rev Lett.* **98**, 147204 (2007).
5. M.Fiebig et al., *Appl. Phys. Lett.* **66**(21), 2906 (1995).
6. Bas B. Van Aken et al., *Nature* **449**, 702 (2007).

## НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

### Наночастицы золота против рака

Основной отличительной чертой так называемых “систем доставки лекарственных средств” (СДЛС) является их способность к регулированию полезного выхода препарата. Данное свойство позволяет свести к минимуму побочные эффекты и, следовательно, усилить терапевтическую эффективность по сравнению с традиционной фармацевтикой. В качестве основы для противораковых СДЛС неоднократно предлагалось использовать различные соединения, в том числе и фуллерены. Однако авторы работы [1] из University of Massachusetts (США) остановили свой выбор именно на наночастицах золота благодаря их многофункциональности, хорошей биологической совместимости и низкой токсичности. Авторы связывали противораковый препарат (5-фторурацил) с поверхностью наночастицы посредством фоточувствительного *o*-нитробензила. В конечном итоге, полученные фторурацил-сопряженные наноструктуры золота (**Au\_PCFU**) выполняли роль как “хранилища”, так и “транспорта” лекарственного средства. **Au\_PCFU** - нетоксичен и может обеспечить эффективный контролируемый выход препарата под действием ультрафиолета (рис. 1). Целесообразность его использования в качестве СДЛС подтверждается исследованиями авторов, проведенными на раковых клетках MCF-7 (клетки аденокарциномы молочной железы человека). Наночастицы **Au\_PCFU** добавляли к MCF-7, а затем полученный образец облучали ультрафиолетом длиной волны 365 нм в течение 20 мин. По прошествии 96 ч снимали микрофотографии, чтобы проследить за изменениями в морфологии клеток (они подкрашивали кальцеином АМ) (рис. 2). Исходя из результатов эксперимента, обнаружено значительное влияние **Au\_PCFU** на снижение жизнеспособности MCF-7. Более того, несомненным преимуществом реализованного авторами способа является зависимость жизнеспособности от продолжительности облучения, вследствие чего

становится возможным контролировать дозу лекарственного препарата.

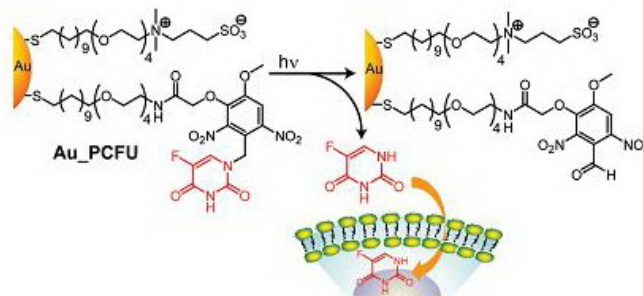


Рис. 1. Фотохимическая реакция **Au\_PCFU** и доставка препарата в клетку.

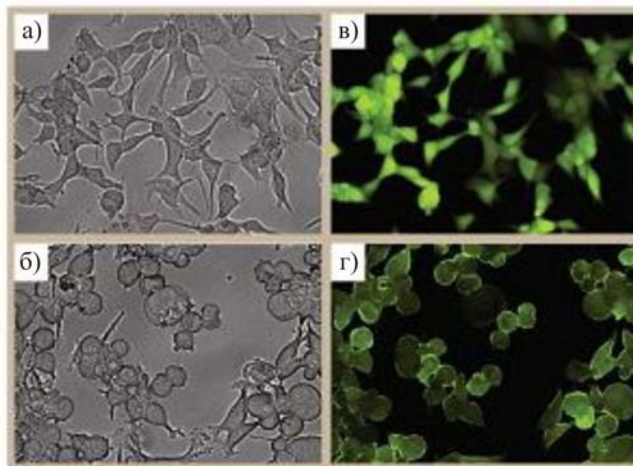


Рис. 2. Светлопольное изображение клеток и изображение, полученное с помощью флуоресцентной микроскопии: до воздействия **Au\_PCFU** (а, в) и после воздействия **Au\_PCFU** (б, г).

Результаты, полученные в работе [1], безусловно, заслуживают внимания. Конечно, предложенная авторами методика не является окончательным решением проблемы, это всего лишь очередная локальная победа в борьбе со страшной болезнью, но... даже путешествие в тысячу миль начинается с одного шага.

М. Маслов

1. S.S. Agasti et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5728 (2009).

## СПИНТРОНИКА

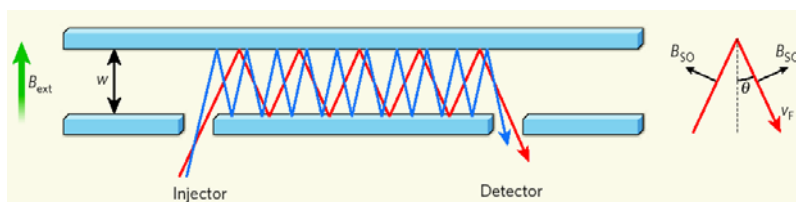
### Баллистический спиновый резонанс

Явление электронного спинового резонанса было открыто около 70 лет назад и нашло применение в самых различных областях, от медицины до квантовой информатики. Оно заключается в перевороте спина электрона при совпадении частоты действующего на этот электрон переменного магнитного поля с частотой прецессии спина в постоянном магнитном поле. Позднее было показано [1], что тот же эффект достигается за счет высокочастотного электрического поля. Это оказывается возможным благодаря спин-орбитальному взаимодействию: быстрые осцилляции электрона приводят к возникновению зависящего от направления его импульса переменного магнитного поля, действующего на электронный спин. В любом

Перст, 2009, том 16, выпуск 9

случае, для переворота спинов требуются именно переменные поля, будь то магнитные или электрические, что не очень удобно с точки зрения приложений в нанoeлектронике.

В работе [2] канадские (University of British Columbia) и немецкие (Universität Regensburg) физики предложили оригинальный способ реализации электронного спинового резонанса, не требующий каких бы то ни было периодических внешних полей. Функцию периодического возмущения при этом выполняют стенки полупроводникового канала в двумерном электронном газе GaAs/AlGaAs, от которых отражаются влетевшие в этот канал спин-поляризованные электроны (см. рис.). Изменение направления скорости электрона после каждого такого отражения влечет за собой изменение направления действующего на электрон “спин-орбитального” магнитного поля. Выходит так, что электроны оказываются в эффективном переменном магнитном поле, частота  $f \approx v_F/2w$  которого определяется их скоростью Ферми  $v_F$  и шириной канала  $w \approx 1$  мкм (в [2] величина  $f$  составила несколько десятков ГГц). При совпадении  $f$  с частотой прецессии электронных спинов в постоянном магнитном поле возникает спиновый резонанс, который авторы [2] назвали баллистическим, поскольку длина свободного пробега электронов в несколько раз больше пути, проходимого ими от входа в канал до выхода из него. В результате спины электронов “переворачиваются”, что регистрирует детектор на выходе. Так как электроны влетают в канал под различными углами (см. рис.), то имеет место определенный разброс частот  $f$ . С этим, однако, можно бороться, используя специальные методики фокусировки электронных пучков. Баллистический спиновый резонанс может найти практическое применение в твердотельной нанoeлектронике, а именно – в спинтронике.

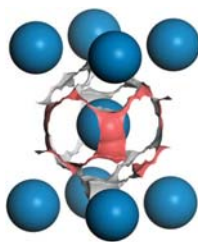


Электроны инжектируются в полупроводниковый канал из квантового точечного контакта, который “отфильтровывает” электроны со спинами, ориентированными вдоль постоянного магнитного поля  $B_{ext}$ . Направление “спин-орбитального” магнитного поля  $B_{SO}$  зависит от направления скорости электрона и поэтому периодически изменяется со временем. На выходе из канала ориентация электронных спинов регистрируется детектором.

1. K.C.Nowack et al., *Science* **318**, 1430 (2007).
2. S.M.Frolov et al., *Nature* **458**, 868 (2009).

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

### Суперионная проводимость фуллерита



В названии статьи[1] утверждает-ся, что полимер - фуллерид лития  $Li_4C_{60}$  является суперионным проводником. Такое категорическое утверждение, да еще выложенное в заглавие, говорит о том, что авторы хорошо понимали, какого масштаба результат выносят на суд общественности.

Суперионные проводники появились как понятие и термин в конце семидесятых годов прошлого век, хотя с материалами этого типа экспериментировал еще Фарадей. К суперионным проводникам относят материалы, являющиеся изоляторами по электронному току, но с высокой проводимостью по току ионов (от  $10^{-1} - 10^{-2}$  См/см). В некотором смысле это аналоги металлов, только вместо электронной ферми-жидкости в их решетке налита тяжелая классическая жидкость ионов, причем, в каждом суперионике - ионов одного конкретного типа. Второе название материалов этого класса - твердые электролиты - характеризует их достаточно точно; отличие от жидких электролитов в том, что в твердых ток переносится только одним типом ионов, остальные же образуют жесткую кристаллическую решетку. Для исследователя, привыкшего к объектам физики конденсированного состояния, материал в чем-то противостоит. Глядя на крупный, порядка кубического сантиметра, прозрачный, чуть желтоватый монокристалл  $RbAg_4I_5$ , невозможно представить себе, что это только футляр для расплавленной (при комнатной температуре) подрешетки катионов серебра.

Суперионные проводники имеют массу применений, наиболее интересные – для конденсаторов сверхвысокой емкости, которые впервые были использованы в космических аппаратах Apollo. В литий-ионных батареях самообразующаяся суперионная пленка предотвращает замыкание катода и анода и саморазряд батареи электронным током.

Фуллериты известны, наверное, даже еще шире. Они - производная фуллеренов, о существовании которых ученые узнали в 1985 году. В ходе исследования свойств сферических молекул оказалось, что молекулы фуллеренов способны образовывать соединения с щелочными металлами – фуллериты, которые уже не молекулы, как фуллерены, а макроскопический материал, обладающий кристаллической решеткой. Как оказалось, фуллериты могут быть сверхпроводниками, причем некоторые до довольно высоких (по меркам классической сверхпроводимости) температур - около 30 К. Но в целом, фуллерен и его производные оказались скорее чудом природы и предметом любования, а не чем-то конкретно полезным.

И вот, сообщение о суперионной проводимости фуллерита связало то, что раньше не имело параллелей ни в каком контексте.

Правда, если задуматься заранее, такое можно было предугадать. Большие молекулы фуллерена, соединяясь в решетку, оставляют достаточно большие полости – “каналы”, по которым способны передвигаться маленькие подвижные ионы. Но легко ли знать, о чем нужно задуматься заранее? К тому же с ионной проводимостью не все так просто. Обычно большие ионы в полости не проходят, но и слишком маленькие имеют низкую подвижность, т.к. локализируются на стенках “каналов”. Чтобы ион действительно мог двигаться в решетке, должен быть сбалансирован целый ряд взаимодействий между ионом и решеткой. В конечном итоге, как часто бывает, успех (в данном случае высокая проводимость) – в значительной мере дело случая.

В своем стремлении преподнести вновь открытый суперионный материал с самой лучшей стороны, авторы грешат избыточной критикой суперионных проводников, которые были известны до них. Энергия активации диффузии лития в новом материале, приводимая авторами – около 200 мэВ, действительно меньше, чем у “большинства” супериоников (как пишут они), но заметно больше чем у некоторых высокопроводящих суперионных проводников (например, 50 мэВ у  $\alpha$ -AgI). Аналогично и с проводимостью – у нового материала при комнатной температуре проводимость  $10^{-2}$  См/см, а у рубидий-серебра пентаиодистого, используемого в технике с 70-х годов – более 1См/см. Да и вообще в том, что материал удалось записать в суперионные проводники, есть значительный элемент случайности. Все остальные фуллериты – металлы, и даже при большой ионной проводимости они могли бы казаться лишь в классе т.н. “смешанных проводников” - материалов, проявляющих и электронную и ионную проводимость.  $\text{Li}_4\text{C}_{60}$  оказался материалом с запрещенной зоной полупроводникового типа шириной около 0.77 эВ. Благодаря этому вблизи комнатной температуры его электропроводность преимущественно ионная, что и позволило авторам отнести его к суперионным проводникам.

Пока свойства нового материала еще слишком мало изучены для того, чтобы можно было прогнозировать его будущие применения. Но, как правило, все интересное появляется на стыке областей.

М.Компан

1. M.Riccò et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 145901 (2009).

### Углеродные нанотрубки проходят сквозь клеточные стены

Перспективы применения углеродных нанотрубок (УНТ) в биологии и медицине во многом связаны с их уникальной способностью проникать через клеточную мембрану. Благодаря этому могут быть разработаны системы доставки различных молекул в

клетку [1]. Однако большинство исследований, проведенных до сих пор, относится к клеткам животных. Создание неразрушающих систем доставки в клетки растений тоже очень важно как для научных исследований, так и для практических применений, например, для ввода меток. Однако в отличие от клеток животных почти все клетки растений имеют дополнительную оболочку - кроме мембраны они окружены еще и плотной клеточной стенкой из полисахаридов и целлюлозы. Прочные клеточные стенки служат опорой организму растений, но для доставки молекул внутрь таких клеток требуется использовать сложные методы, например, “генную пушку”, которая разгоняет микрочастицы с адсорбированными на них ДНК и выстреливает их в ткани растений. Не помогут ли и здесь углеродные нанотрубки?

Результаты, полученные китайскими учёными [2], показывают, что действительно на основе УНТ могут быть разработаны системы доставки различных молекул в клетки растений! В своих экспериментах авторы сначала использовали суспензию окисленных одностенных нанотрубок ОСНТ, к которым нековалентным способом была присоединена флуоресцентная метка FITC (fluorescein isothiocyanate). Длина нанотрубок не превышала 500 нм. В стандартной среде роста в течение 2 ч при 26°C была проведена инкубация клеточной культуры табака (*Nicotiana tobacum* BY-2) с добавлением ОСНТ/FITC. С помощью конфокальной микроскопии авторы продемонстрировали, что ОСНТ проникают в клетки растения - интенсивный флуоресцентный сигнал от FITC наблюдался внутри почти всех клеток (рис.1).

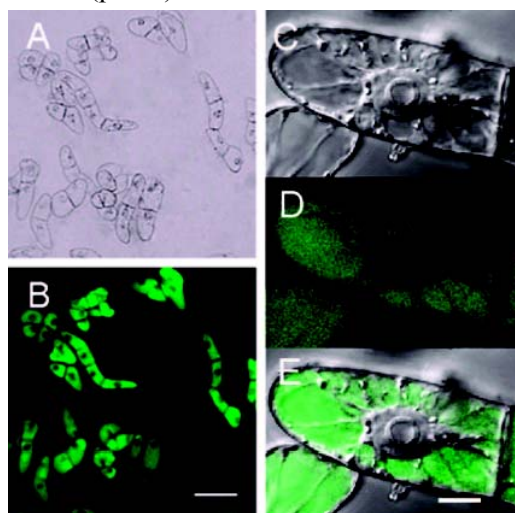


Рис. 1. Микрофотографии клеток BY-2 после инкубации с ОСНТ: А - светлопольное изображение; В - флуоресцентное изображение; С- изображение, полученное методом дифференциально-интерференционного контраста при большом увеличении; D - флуоресцентное изображение при большом увеличении; Е - наложение С и D. (масштабная шкала 100 мкм для А и В и 10 мкм для С-Е).

Сигнал, зарегистрированный после инкубации клеток в среде роста с тем же количеством FITC, но без ОСНТ, оказался сравнимым с контрольным сигналом от самих клеток (рис.2). Это означает, что флуоресцеин преодолевает клеточные стенки только с помощью нанотрубок.

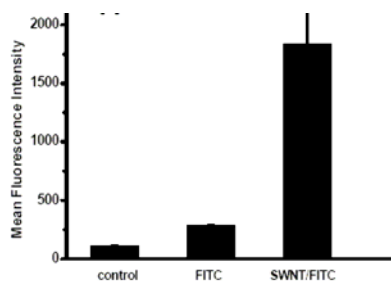


Рис.2. Средняя интенсивность флуоресценции для контрольных клеток табака; клеток с флуоресцеином, но без ОСНТ; и клеток с ОСНТ/флуоресцеин

При увеличении концентрации ОСНТ/FITC и длительности инкубации флуоресценция усиливалась. Но при низкой температуре (4°C) она была слабой даже при высокой концентрации и большой длительности эксперимента. Это, по мнению авторов, свидетельствовало в пользу того, что ОСНТ проникли в клетку с помощью *эндоцитоза\**, т.к. в растениях при низких температурах он блокирован. Механизм эндоцитоза в клетках растений понят далеко не так хорошо, как для животных клеток, и авторы провели дополнительную проверку. Перед инкубацией они обработали клетки известным ингибитором эндоцитоза в растениях. Это привело к снижению флуоресценции ОСНТ/FITC на 64%, то есть подтвердило их гипотезу.

Таким образом, ученые продемонстрировали, что ОСНТ способны проникать через стенки клеток. Важно отметить, что FITC послужил не только флуоресцентной меткой, указывающей на местонахождение нанотрубок, но и представителем небольших молекул, которые благодаря физической адсорбции на ОСНТ могут быть доставлены в клетку.

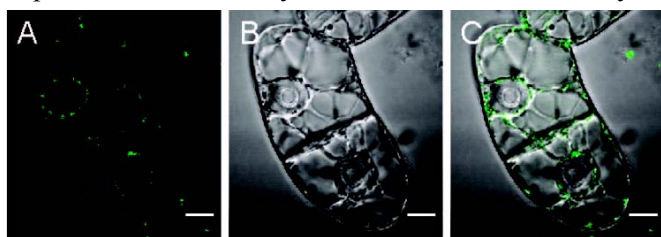


Рис.3. Микрофотографии после инкубации с ОСНТ/ДНК(FITC): А - флуоресцентное изображение; В - светлоспольное изображение; С - наложение А и В. (масштабная шкала 10 мкм.)

Но способны ли нанотрубки “привозить” в клетку макромолекулы? Для следующего эксперимента авторы [2] использовали одностенные ДНК, маркированные всё тем же флуоресцеином FITC. Они приготовили суспензию из нанотрубок, обернутых этими молекулами ДНК (“обёртывание” подтверждено данными атомно-силовой микроскопии). Длина ОСНТ/ДНК была менее 500 нм, как и у ОСНТ/FITC. После инкубации клеток ВУ-2 с

конъюгатами ОСНТ/ДНК флуоресценцию наблюдали внутри более 80% клеток (рис.3).

В контрольном опыте, когда в среду роста были добавлены только ДНК/FITC, флуоресценции не было. Таким образом, ДНК с флуоресцеином не способны без “перевозчика” преодолеть клеточную стенку.

Интересно, что распределение флуоресценции в клетках оказалось различным для ОСНТ/FITC и с ОСНТ/ДНК (рис.1 и 3). В первом случае интенсивная флуоресценция наблюдалась в вакуолях (небольших полостях, заполненных клеточным соком), а во втором – в цитоплазматических нитях. Механизм такого разного распределения пока не ясен, тем не менее, результаты указывают на возможность доставки разных грузов в разные отделы клетки.

Результаты исследований показали, что ОСНТ могут эффективно доставлять в клетки растений и небольшие адсорбированные молекулы (FITC), и макромолекулы ДНК. Но не повреждают ли они при этом живые клетки? Для проверки было проделано несколько опытов. Во-первых, проведена длительная (24 ч) инкубация клеток ВУ-2 с ОСНТ/FITC и с ОСНТ/ДНК(FITC). Она не привела к явной гибели клеток, при этом все клетки сохранили нормальную морфологию и цитоплазматическую текучесть. Далее был использован краситель йодистый пропидий, который легко проникает только в мертвые клетки или клетки с поврежденными плазматическими мембранами и поэтому широко используется для отделения живых клеток от мертвых. Флуоресценции, характерной для окрашивания ядер клеток йодистым пропидием, не наблюдалось ни в опытах с ОСНТ/FITC, ни в опытах с ОСНТ/ДНК. Следовательно, ОСНТ не являются токсичными в отношении клеток ВУ-2.

Авторы работы [2] впервые показали, что углеродные нанотрубки могут проникать как через клеточную мембрану, так и через клеточную стенку растений. Это свойство может быть использовано для создания эффективных, нетоксичных систем доставки ДНК и небольших молекул в клетку, причем в различные отделы. Несомненно, дальнейшее изучение механизма прохождения ОСНТ “сквозь стены” расширит не только наши знания в области биологии клеток растений, но и возможности практического применения, например, для генетической трансформации растений.

\*Эндоцитоз - процесс захвата клеткой твердых частиц или живых клеток, капелек жидкости или специфических макромолекул, осуществляемый путем образования мембранных везикул (“пузырьков”). В статье речь идет о поглощении клеткой жидкой фазы.

О.Алексеева

1. [ПерсТ 16, вып. 4, с. 5 \(2009\).](#)
2. [Q.Liu et al., Nano Lett. 9, 1007 \(2009\).](#)

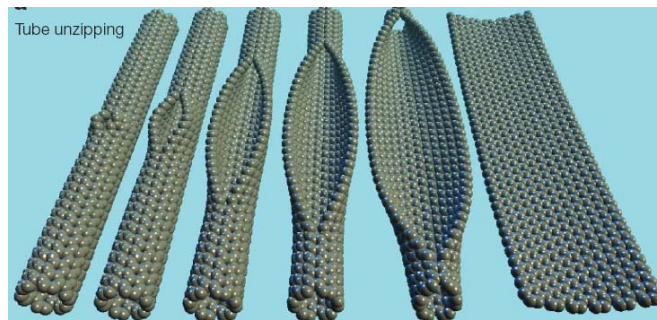
## Наноленты из нанотрубок

Применение углеродных нанотрубок в электронике затруднено чрезвычайно сильной зависимостью их электрических свойств от деталей геометрической структуры (киральности). Одностенные нанотрубки с почти одинаковым диаметром могут иметь как металлический, так и полупроводниковый тип проводимости, а если, например, хотя бы один из цилиндров многостенной нанотрубки окажется металлическим, то он закортит все остальные. По этой причине внимание наноэлектронщиков с недавних пор переключилось на графеновые наноленты – длинные узкие полоски графена. Если электрическая проводимость широких нанолент, как и нанотрубок, тоже определяется их киральностью, то все узкие (менее 10 нм) наноленты – полупроводники и поэтому рассматриваются как кандидаты в элементы полевых транзисторов и других электронных устройств, составляющих основу компьютерных микрочипов. Обсуждаются и другие возможные применения нанолент – в качестве датчиков, катализаторов и пр. Известно несколько способов изготовления нанолент, но только в микроскопических количествах и/или с очень большим разбросом по ширине. Большинство из них основаны на “разрезании” графенового монослоя с использованием химического или ультразвукового воздействия.

В номере журнала Nature от 16.04.2009 опубликованы сразу две статьи, в которых предлагается принципиально иной подход к синтезу нанолент. В качестве исходного материала предлагается брать не графен, а нанотрубки. Задача состоит в том, чтобы “разрезать” нанотрубку в продольном направлении и развернуть ее в плоскую наноленту (см. рис.). Для этих целей в [1] многостенные нанотрубки, состоящие из 15-20 вложенных друг в друга одностенных нанотрубок, обрабатывали при комнатной температуре сначала серной кислотой, затем – перманганатом калия, а в заключение нагревали до 55-70°C. В итоге из них получались наноленты длиной до 4 мкм, шириной 100-500 нм и толщиной 1-30 графеновых слоев. Механизм раскрытия нанотрубок пока не совсем понятен. Возможно, он как-то связан с окислением двойных связей C=C или с проникновением молекул серной кислоты между

стенками нанотрубок. Попытки разрезать таким же образом одностенные нанотрубки к успеху пока не привели: все наноленты перепутались между собой.

В работе [2] частично погруженные в полимерную пленку 1-3-стенные нанотрубки разрезали путем селективного травления в плазме аргона с последующим отжигом при 300°C для удаления остатков полимера. При этом получали наноленты шириной 10-20 нм и толщиной 1-3 графеновых слоя. Еще один способ получения нанолент из нанотрубок был недавно предложен в работе [3]. Он основан на интеркаляции атомов щелочных металлов между стенками многостенных нанотрубок.



Будем надеяться, что дальнейшее совершенствование методик [1-3] позволит изготавливать графеновые наноленты со строго заданной шириной и, возможно, даже с требуемым рельефом их краев, причем делать это в больших масштабах, а не поштучно. Тогда, в частности, можно будет исследовать наноленты на предмет токсичности, а также детально изучить их магнитные и каталитические свойства. Вся история исследований наноуглеродных материалов – это наглядный пример развития по спирали: слоистый графит из плоских графеновых слоев → “круглые” нанообъекты (фуллерены и нанотрубки) → плоские наноструктуры (графен и графеновые наноленты). Что дальше? Может быть, “наноблины” из расплюснутых фуллеренов?

Л.Опенев

1. D.V.Kosynkin et al., Nature **458**, 872 (2009).
2. L.Jiao et al., Nature **458**, 877 (2009).
3. A.G.Cano-Marquez et al., Nano Lett. **9**, 1527 (2009).

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

Ответственный редактор: И.Чугуева, e-mail: [irina@issp.ras.ru](mailto:irina@issp.ras.ru)

Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин

В подготовке выпуска принимали участие: О.Алексеева, М.Компан, М.Маслов, Л.Опенев, А.Пятаков

Компьютерный ввод, макет: И.Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64<sup>а</sup>