

В этом выпуске:

НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Электронные растения... или для чего учёным нужны розы



Для чего учёным нужны розы? Смешной вопрос. Розы всем нужны для того, чтобы любоваться прекрасными цветами в парках и садах, дарить (и получать) букеты... Но у шведских исследователей другое мнение. В цветочном магазине они приобрели срезанную розу для того, чтобы сделать из

неё электронное растение (*e-Plant*) [1]!

Зеленые растения, способные напрямую использовать солнечную энергию, обеспечивают нас кислородом, пищей, топливом, сырьем для промышленности. С давних времен люди старались влиять на их рост и воспроизводство. Традиционно для этого использовали (и продолжают использовать) различные удобрения. Позже стали применять генное модифицирование. Развитие нанотехнологий привело к появлению нанобионики (см. Перст [2,3]). Используя наноматериалы, растениям придают дополнительные, несвойственные им функции. Например, внедрение одностенных углеродных нанотрубок (УНТ), покрытых фрагментом ДНК, в хлоропласты растений позволило создать “живые” детекторы NO, а добавление к ДНК-УНТ наночастиц диоксида церия существенно повысило эффективность фотосинтеза [2]. С помощью УНТ, “обёрнутых” пептидом *Bombolitin-II*, живые растения превратили в нанобионические сенсоры для обнаружения взрывчатых веществ в почве в реальном времени [3]. Новое направление нанобиотехнологий – электронные растения. Учёные из Швеции представили концепцию создания аналоговых и цифровых электронных схем в листьях и ксилеме* (сосудистой ткани) растений [4]. Для экспериментов в качестве модели использовали срезанную садовую розу (*Rosa floribunda*). Ключевым моментом технологии *e-Plants* является самоорганизация электропроводящего материала во внутренней структуре растения. Авторы синтезировали полимер, из которого в локальных участках ксилемы стебля образовались тонкие проводящие нити**. Однако для реализации концепции *e-Plants* был нужен новый материал, способный по транспортной системе растения распределиться от корня по стеблю к листьям, где проходит фотосинтез, и к лепесткам цветка.

И далее ...

ГРАФЕН

3 Метилбензолы на графене

МУЛЬТИФЕРРОИКИ

4 И все-таки она крутится: прямое наблюдение спиновой циклоиды в феррите висмута

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

6 Трансформация Стоуна-Уэльса в допированных азотом фуллеренах C₂₀

ТОРЖЕСТВО

7 Нобелевская премия 2017

КОНФЕРЕНЦИИ

8 Зимняя школа по квантовой физике конденсированного состояния (Quantum condensed-matter physics), 13-17 декабря 2017 г., Черноголовка, Московская область

9th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META 2018), June 24 – July 1, 2018, Round-trip Marseille Cruise

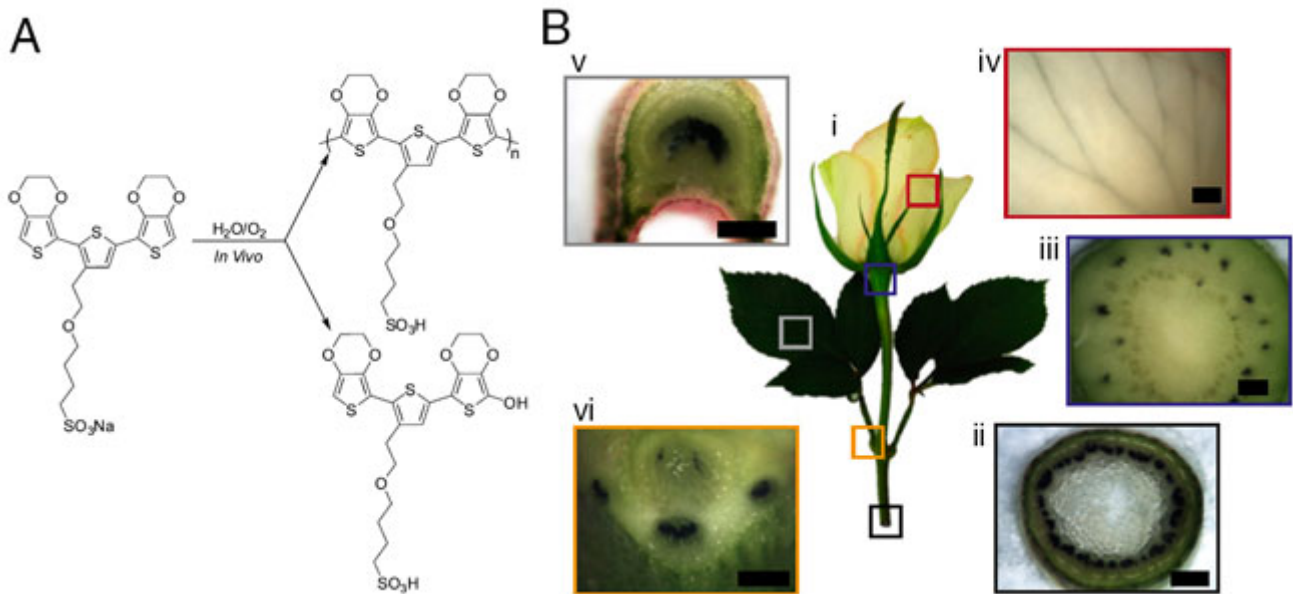


Рис. 1. Распределение и полимеризация ЕТЕ-S в срезанной розе: А – полимеризация ЕТЕ-S *in vivo*; В(i) – роза после 24-часового погружения в раствор ЕТЕ-S; В(ii-iii) – поперечный срез стебля внизу и в верхней части под цветком (шкала 1 мм); В(iv) – лепесток с потемневшими от полимера жилками (шкала 1 мм); В(v-vi) – полимеризация ЕТЕ-S в главной жилке листа и в сосудах черешка листа (шкала 1 мм и 0.5 мм, соответственно).

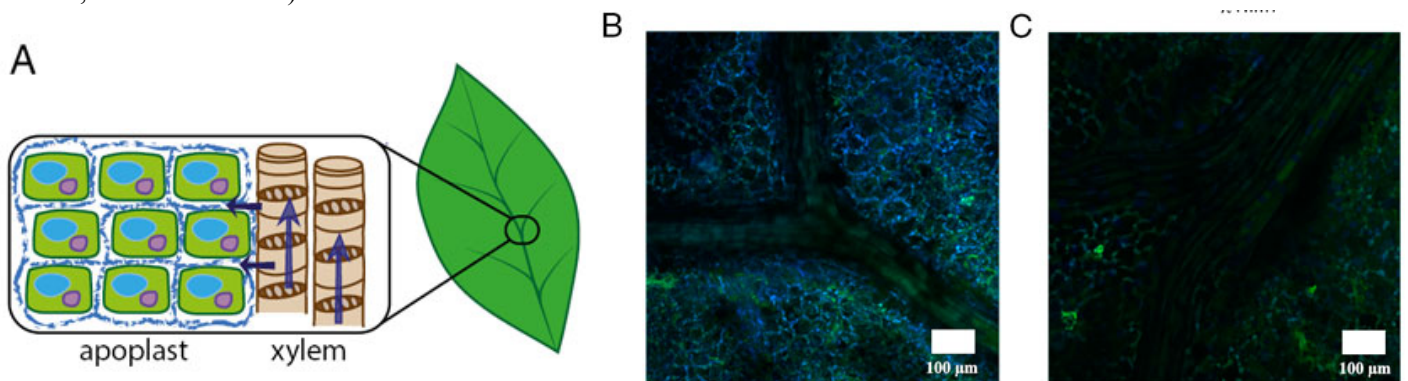


Рис. 2. Распространение ЕТЕ-S из стебля в жилки и во внеклеточную структуру листа: А – схема проникновения из сосудов ксилемы в апопласт; В и С – изображения листьев, полученные с помощью конфокальной флуоресцентной микроскопии (В – лист с ЕТЕ-S, С – контрольный лист без ЕТЕ-S).

Недавно исследователи сообщили о разработке, синтезе и применении такого материала [1]. Это водорастворимый сопряженный олигомер ЕТЕ-S (рис. 1а). Исследователи поместили срезанную розу в раствор ЕТЕ-S в деионизированной воде (1 мг/мл) на 24 ч. За это время олигомер, благодаря малому молекулярному размеру, проник во все части растения по тому же пути, что и молекулы воды, и полимеризовался *in vivo* под действием локального окружения (в основном, лигнина) (рис. 1в). Темные непрерывные линии, указывающие на полимеризацию, проявились по всему стеблю (на участках >10 см). В сосудистой ткани жилок лепестков и листьев образовались полимерные нити или покрытия.

Удельная электропроводность “провода” из полимеризованного ЕТЕ-S была измерена в стебле с помощью Au электродов и оказалась равной 7.25 ± 3.38 См/см.

Полимеризация происходит в сосудах ксилемы, однако, молекулы олигомера способны преодолеть их стенки и проникнуть даже во внеклеточную структуру листа – апопласт (рис. 2 А). Таким путем в природе движется вода через растение и потом испаряется с поверхности листа. Некоторые синие красители, имеющие молекулярный вес, близкий к ЕТЕ-S, также способны проникать из сосудов ксилемы в апопласт, и поэтому их часто используют в

цветочной индустрии для окрашивания листьев и лепестков.

На рис. 2В и 2С представлены изображения, полученные с помощью конфокальной флуоресцентной микроскопии для листа розы, стебель которой находился 24 ч в растворе ETE-S, и для листа розы, которую на 24 ч поставили в обычную воду. Как показало изучение эмиссионных спектров, дополнительная флуоресценция в диапазоне длин волн 424-500 нм (синий цвет) обусловлена присутствием молекул ETE-S.

Шведские исследователи считают, что создание электронной схемы в сосудистой ткани в комбинации с биофункциональными молекулами в листьях – первый шаг к так называемым energy-harvesting*** устройствам. Однако для автономных систем необходимо сочетание как переноса заряда на достаточно большие расстояния (длинные “провода”), так и его накопление (т.е. конденсаторы). Анатомия растений благоприятна для создания *in vivo* суперконденсаторов: длинные сосуды ксилемы параллельны и изолированы друг от друга (рис. 3). Удельная ёмкость суперконденсатора, созданного авторами [1] в стебле розы, оказалась равной 20 Ф/г.

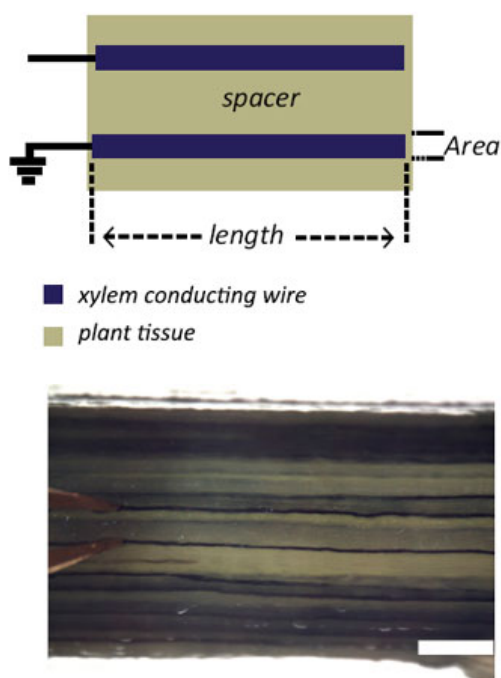


Рис. 3. Суперконденсатор в растении: сверху – упрощённая схема (длинные сосуды ксилемы, заполненные проводящим полимером, служат электродами, а ткань растения между ними – электролитом); внизу – оптическая микрофотография суперконденсатора в стебле розы.

ПерсТ, 2017, том 24, выпуск 19/20

Авторы [1, 4] признают, что исследования пока находятся на очень ранней стадии, но считают, что их последние результаты доказали – “e-Plant” можно будет использовать как “power plant”, т.е. как живую электростанцию!

* *Ксилема – проводящая (а также опорная) ткань растений. По ее тонким клеткам, соединенным в длинные сосуды, от корня к листьям движется вода с растворенными минеральными солями.*

** *За открытие и развитие электропроводящих полимеров американскому физическому и химику Алану Хигеру, американскому физикохимику Алану Макдиармиду и японскому химику Хидэки Сиракава присуждена Нобелевская премия по химии 2000 года. Эти исследования открыли путь к новой, органической электронике.*

*** *Energy harvesting – “сбор” малых количеств энергии из окружающей среды и преобразование её в электрическую для автономных миниатюрных устройств, например, сенсоров. Источниками могут быть и солнечная энергия, и энергия ветра, и тепловая энергия, любые механические колебания. Как в монологе Аркадия Райкина: “вот балерина крутится, крутится... аж в глазах рябит. Прицепить ее к динамо - пусть ток дает...”*

О. Алексеева

1. E.Stavriniidou et al., *PNAS* **114**, 2897 (2017).
2. [ПерсТ 21, вып. 11/12, с.4 \(2014\).](#)
3. [ПерсТ 24, вып. 3/4, с.3 \(2017\).](#)
4. E.Stavriniidou et al., *Sci. Adv.* **1**, e 1501136 (2015).

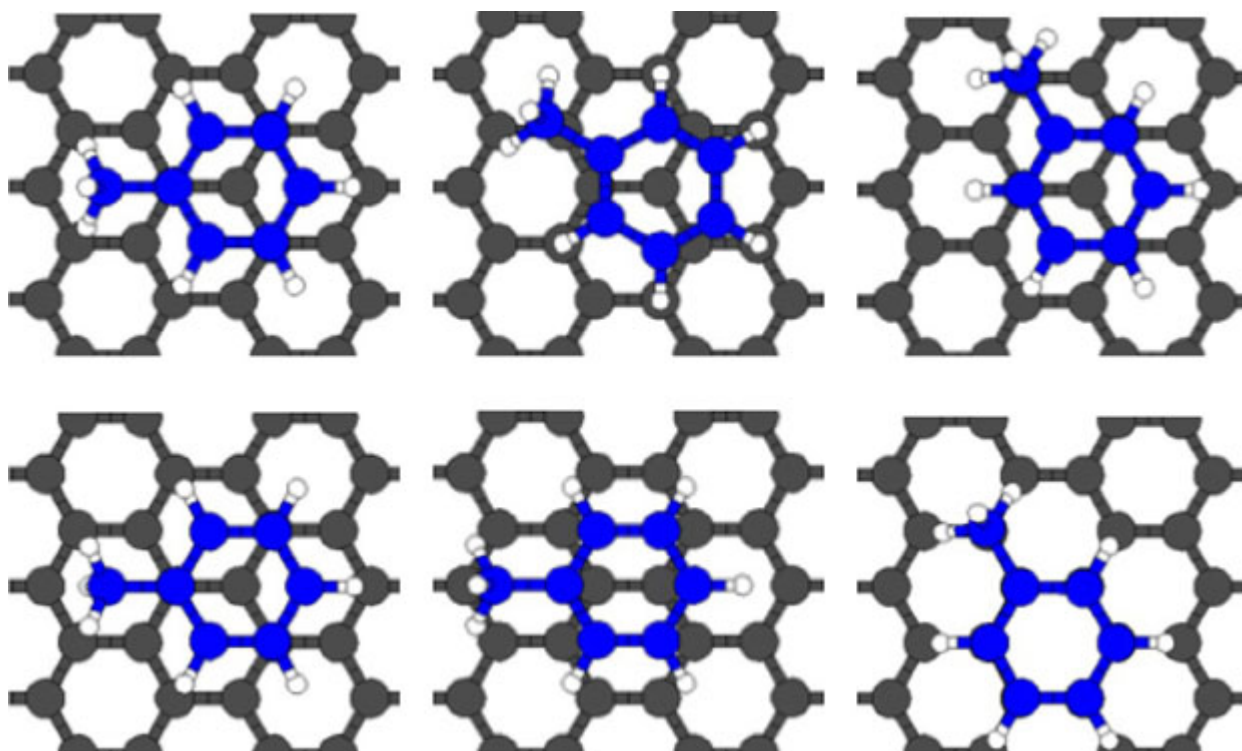
ГРАФЕН

Метилбензолы на графене

В работе [1] авторы рассмотрели процессы физсорбции ряда метилбензолов на графене. Метилбензолы – это ароматические молекулярные системы на основе бензольного кольца C_6H_6 , в котором один или несколько атомов водорода замещены метильными группами $-CH_3$. Простейший представитель этого семейства – известный всем толуол $C_6H_5(CH_3)$. Однако помимо толуола исследователи проанализировали также поведение на поверхности графена параксилола $C_6H_4(CH_3)_2$, мезитилена $C_6H_3(CH_3)_3$ и самого бензола. Основным инструментарием, использованным в работе, в очередной раз стала теория функционала плотности, являющаяся де-факто “золотым стандартом” для подобных расчетов. Вычисления авторы проводили с помощью программы Quantum Espresso и свободного кода GPAW, воспользовавшись функциями, которые учитывают слабое ван-дер-

ваальсово взаимодействие: vdW-DF1 и vdW-DF-сх. При этом в процессе компьютерного моделирования авторы предусмотрели, что мо-

лекулы метилбензолов могут иметь различное расположение и ориентацию на поверхности графенового листа (см. рис.).



Примеры различного расположения молекулы толуола на поверхности графена

Исследователи показали, что, хотя некоторые конфигурации энергетически более выгодны, чем другие, разница в энергиях между ними незначительна. Тем не менее, ориентация метильных групп молекулы по отношению к графену способна на эту разницу влиять, как и латеральное расположение всего метилбензола на поверхности. Сравнивая полученные результаты со свободным от метильных групп бензолом, авторы заметили, что добавление каждой последующей функциональной группы увеличивает энергию связи метилбензола на графене (которая определяется как выигрыш в полной энергии молекулы, адсорбированной на графене, по сравнению с суммарной энергией изолированных графена и молекулы) примерно на 0.1 эВ на каждый CH_3 -фрагмент. По словам самих авторов, своей работой они преследовали достижение двух целей. Во-первых, им удалось более детально изучить адсорбционные свойства графена, что окажется полезным при проектировании сенсоров на его основе. Кроме того, авторы рассчитывают, что полученные ими данные можно использовать для дальнейшего более глубокого анализа, например, проведения длительного молекулярно-динамического

моделирования процессов адсорбции на графене.

М. Маслов

1. Ø.Borck, E.Schröder, Surf. Sci. 664, 162 (2017).

МУЛЬТИФЕРРОИКИ

И все-таки она крутится: прямое наблюдение спиновой циклоиды в феррите висмута

Спиновые циклоиды – магнитные структуры, в которых векторы магнитных моментов соседних атомов неколлинеарны и описывают в пространстве кривую, подобную траектории точки на ободе колеса (рис. 1). Они являются частыми спутниками сегнетоэлектрического упорядочения в магнитных веществах, а в некоторых случаях и сами являются причиной сегнетоэлектричества [1]. В высокотемпературном магнитоэлектрике феррите висмута спиновая циклоида играет не менее важную роль: от нее зависят магниторезистивный и магнонный отклики материала [2], а также такие свойства мультиферроика, как слабый ферромагнетизм и линейный магнитоэлектрический эффект: макроскопически они проявляются только после подавления спиновой циклоиды [1].

Перст, 2017, том 24, выпуск 19/20

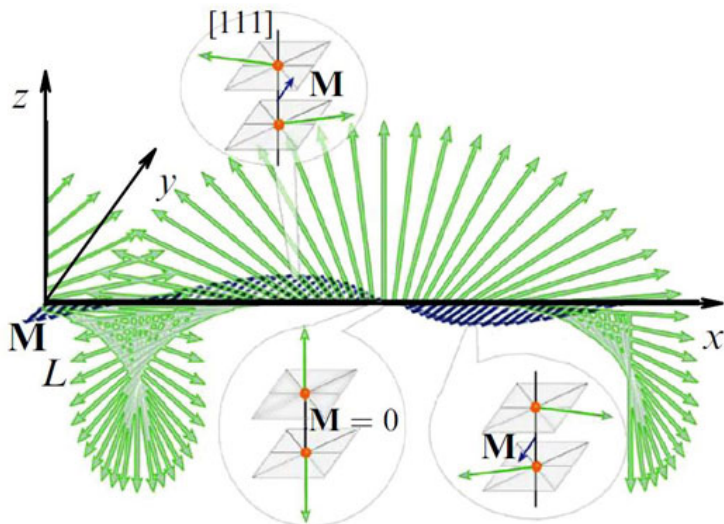


Рис. 1. Спиновая циклоида в феррите висмута [1]. При вращении вектора антиферромагнетизма L в плоскости xz меняется величина и направление бокового схода магнитных подрешеток (рисунки на вставках). В результате циклоиду сопровождается волна намагниченности M (показана синими стрелками, лежащими в горизонтальной плоскости xy).

Здесь нужно оговориться, что на локальных масштабах слабый ферромагнетизм имеет место и при наличии спиновой циклоиды (рис. 1). Однако субмикронный период модуляции намагниченности не позволяет засечь ее стандартными магнитометрическими методами, а для магнитной силовой микроскопии, которая могла бы обеспечить такое разрешение, намагниченность слишком мала. Поэтому для изучения циклоидального упорядочения в феррите висмута используют дифракционные нейтронографические методы.

В недавней публикации [3] сообщается о первом прямом наблюдении микроскопического распределения намагниченности в этом материале. Визуализировать спиновые циклоиды удалось команде французских исследователей Национального центра научных исследований (CNRS) с помощью уникального по своей чувствительности и пространственному разрешению прибора – односпиновой магнитометра (single-spin magnetometer).

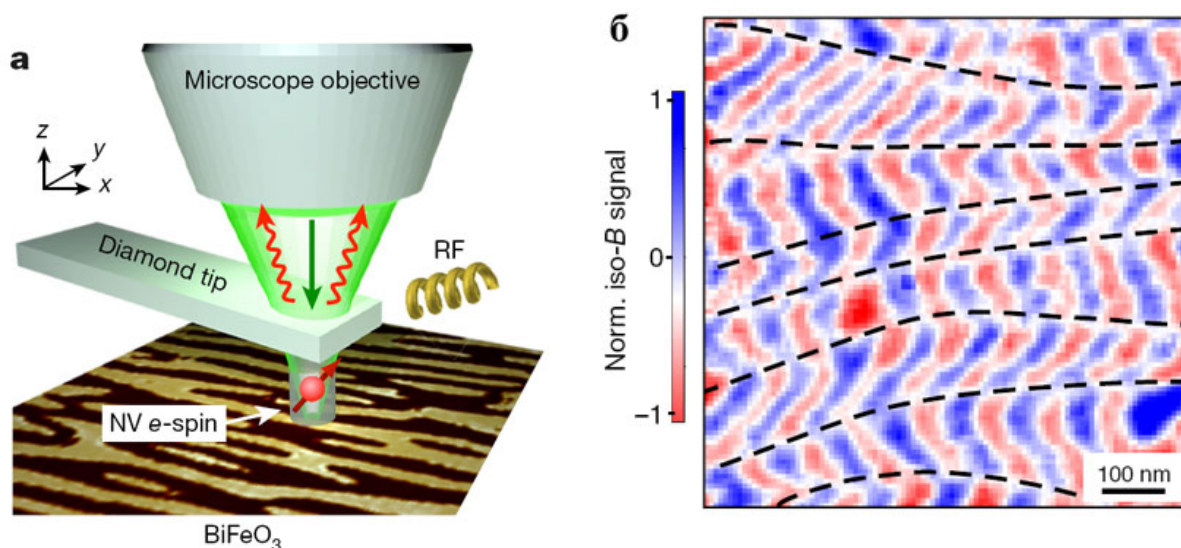


Рис. 2. Наблюдение спиновой циклоиды в феррите висмута методом односпиновой магнитометрии. а – Принципиальная схема односпинового магнитометра: красный шарик со стрелкой – NV-центр, играющий роль магнитного зонда. Объектив микроскопа служит как для фокусировки возбуждающего фотолюминесценцию излучения (показано зеленым), так и для сбора фотолюминесценции с дефекта (красные волнистые стрелки). RF – радиочастотное излучение качающейся частоты.

б – Распределение магнитных полей рассеяния от спиновых циклоид над поверхностью пленки BiFeO_3 толщиной 32 нм, выращенной на подложке из DyScO_3 с кристаллографической ориентацией (001). Штриховые черные линии – границы сегнетоэлектрических доменов [3].

Односпиновая магнитометрия представляет собой сочетание методов сканирующей зондовой микроскопии, электронного парамагнитного резонанса и спектроскопии NV-центров. NV-центры – азото-замещенные вакансии в алмазе, представляют собой дефекты в кристаллической решетке алмаза, в которых место

атома углерода занято азотом. Благодаря широкой запрещенной зоне алмаза спин атома азота ведет себя подобно спину уединенного атома, что обеспечивает его высокую чувствительность к всевозможным внешним воздействиям: магнитному полю, свету и радиоизлучению. Это позволяет использовать NV-центр в

сверхчувствительных методах электронного парамагнитного резонанса: изменяя частоту радиоизлучения, действующего на NV-центр, можно по его спектру фотолюминесценции определять магнитное поле, в котором он находится. Создавая такой дефект в алмазном зонде атомно-силового микроскопа, можно осуществлять сканирование распределения магнитных полей рассеяния образца с разрешением, ограниченным только расстоянием между зондом и поверхностью образца (рис. 2 а).

С помощью такой методики удается увидеть короткопериодические осцилляции намагниченности в феррите висмута, порожденные циклоидальным распределением спина (рис. 2б). Направление модуляции меняется от одного сегнетоэлектрического домена к другому, что хорошо видно на рисунке. Как утверждают авторы работы [3], данный метод применим не только к узкой задаче наблюдения спиновой циклоиды в феррите висмута, но и к исследованиям любых неоднородностей в спиновом упорядочении антиферромагнетиков, крайне трудных для наблюдения в силу компенсации намагниченностей подрешеток в таких кристаллах. Учитывая, что вещества с доминирующим антиферромагнитным взаимодействием составляют до 90% магнитоупорядоченных веществ, это открывает поистине широкие перспективы для нового метода магнитометрии.

А. Пятаков

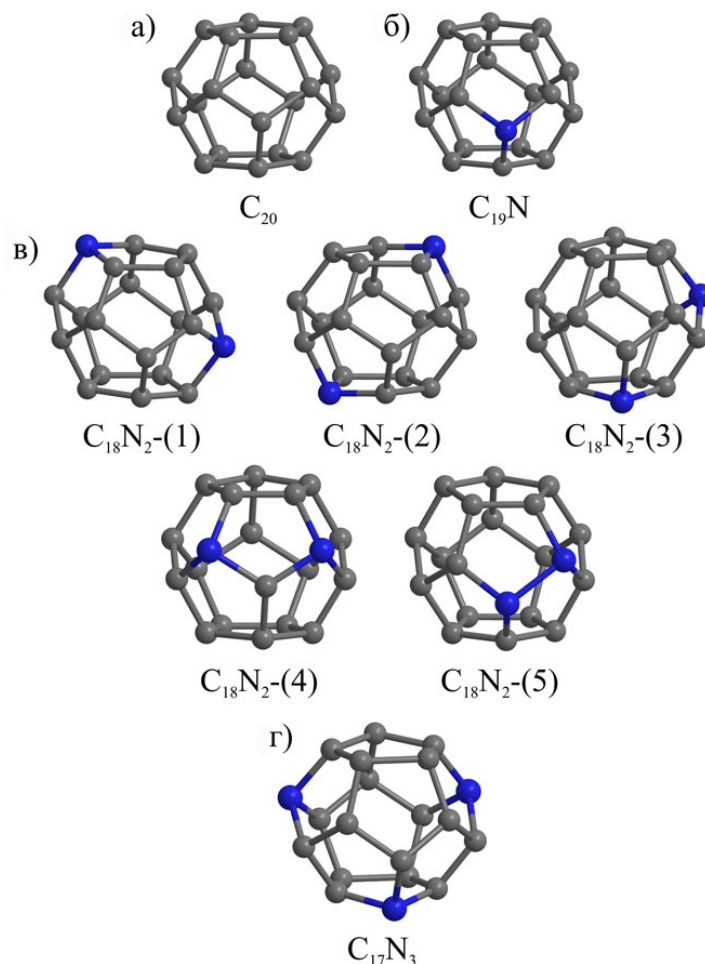
1. А.П.Пятаков, А.К.Звездин, УФН **182**, 593 (2012).
2. D.Sando et al., Nature Materials **12**, 641 (2013).
3. I.Gross et al., Nature **549**, 252 (2017).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Трансформация Стоуна-Уэльса в допированных азотом фуллеренах C_{20}

Трансформацией Стоуна-Уэльса в углеродных структурах (фуллеренах, графене или углеродных нанотрубках) называют поворот одной связи C–C относительно ее центра на угол 90° . Если оригинальная работа [1] была посвящена исключительно самому известному сегодня бакиболу C_{60} , то в дальнейшем особенности трансформации Стоуна-Уэльса были детально изучены и для других представителей фуллеренового семейства: начиная от гиперфуллеренов и экзотических онионов и заканчивая самой маленькой клеткой C_{20} . К слову, для последней возможна также так называемая неполная

трансформация Стоуна-Уэльса, когда одна из углерод-углеродных связей поворачивается не полностью, а примерно на 45° [2]. В работе [3] авторы изучили механизм трансформации Стоуна-Уэльса для фуллерена C_{20} , допированного атомами азота. Поскольку стандартные длины связей C–C в фуллеренах близки к ковалентным связям C–N в триметилаmine, азот легко встраивается в фуллереновую клетку, замещая собой атомы углерода (см. рис.).



Атомная структура классического фуллерена C_{20} (а) и его допированных азотом производных: $C_{19}N$ (б), $C_{18}N_2$ (в) и $C_{17}N_3$ (г). Серые и синие шарики обозначают атомы углерода и азота, соответственно.

Авторы ограничились фуллеренами, в которых замещено от одного до трех атомов углерода $C_{20-n}N_n$ ($n = 1 \div 3$). Все расчеты они проводили в рамках теории функционала плотности на уровне теории B3LYP/6-311G(d,p) с помощью программных пакетов GAMESS и TeraChem. Авторы установили, что связи C–N в допированном C_{20} слабее, чем C–C, поэтому образование дефекта Стоуна-Уэльса всегда начинается с разрыва одной или двух углерод-азотных связей. Хотя энергия активации образования дефекта в допированном азотом фуллерене ока-

зывается значительно ниже, чем в незамещенном (2.98 и 4.93 эВ для $C_{19}N$ и C_{20} , соответственно), тем не менее при комнатной температуре допированные азотом клетки C_{20} способны “жить” бесконечно долго. Другими словами, их кинетическая устойчивость оказывается достаточно высокой. Однако, в отличие от чистого C_{20} , его азотсодержащие производные становятся гораздо менее стабильными при более высоких температурах, характерных для процессов отжига (≈ 750 К). Авторы также отмечают, что в зависимости от числа допированных атомов и их относительного расположения на фуллереновой клетке дефект Стоуна-Уэльса может образовываться как непосредственно, так и через промежуточное состояние, некоторый локальный энергетический минимум. Таким образом, можно говорить, что неполная трансформация Стоуна-Уэльса возможна и в случае допированных азотом C_{20} . В конечном итоге авторы надеются, что представленные ими результаты окажутся полезны при выборе температурных режимов синтеза азотсодержащих производных фуллеренов.

М. Маслов

1. *A.J.Stone, D.J.Wales, Chem. Phys. Lett. 128, 501 (1986).*
2. *А.И.Подливаев и др., ФТТ 53, 199 (2011).*
3. *К.Р.Katin et al., Physica E 96, 6 (2018).*

ТОРЖЕСТВО

Нобелевская премия 2017

По физике: за наблюдение гравитационных волн

Нобелевской премии по физике за 2017 г. удостоены американцы



Райнер Вайсс (Massachusetts Inst. of Technology), Барри Бэриш и Кип Торн (California Inst. Of Technology) “за решающий вклад в детектор LIGO и наблюдение гравитационных волн”, сообщается на сайте премии.

Существование гравитационных волн предусмотрено общей теорией относительности и было предсказано А. Эйнштейном еще в 1915 г. Они возникают, когда очень массивные объекты сталкиваются друг с другом и порождают возмущения пространства-времени, расходящиеся со скоростью света во все стороны от места зарождения.

В середине 1970-х Р. Вайсс провел анализ возможных источников фонового шума, а также предложил необходимую для этого конструкцию лазерного интерферометра. Р. Вайсс и К. Торн являются организаторами создания LIGO (Лазерно-интерферометрическая гравитационно-волновая обсерватория). 14 сентября 2015 г. LIGO впервые напрямую зарегистрировала гравитационную волну. Для того, чтобы это стало возможным, потребовался труд около тысячи учёных из двадцати стран в том числе и России, построивших LIGO.

По химии: за разработку криоэлектронной микроскопии

Нобелевскую премию по химии 2017 г. получили швейцарец Жак Дюбоше (Univ. of Lausanne), американец немецкого происхождения Йоахим Франк (Columbia Univ.) и шотландец Ричард Хендерсон (Cambridge Univ.) за “разработку методов криоэлектронной микроскопии высокого разрешения для определения трехмерных структур биомолекул в растворе”. Их работы позволили, начиная с 80-х годов прошлого века, опробовать и усовершенствовать этот вид микроскопии до такой степени, что ученые могут рассматривать сложные биологические молекулы в мельчайших деталях. Нобелевский комитет отметил, что метод криоэлектронной микроскопии перевел биохимию в новую эру, позволяя заполнить множество пробелов в знаниях о молекулах жизни и живых системах. Открытие имеет решающее значение для базового понимания химии жизни и развития фармацевтики.

КОНФЕРЕНЦИИ

Зимняя школа по квантовой физике конденсированного состояния (Quantum condensed-matter physics), 13-17 декабря 2017 г., Черногоровка, Московская область

Международная лаборатория физики конденсированного состояния Высшей школы экономики проводит зимнюю школу по квантовой физике конденсированного состояния "Quantum condensed-matter physics". В ходе школы ведущие теоретики и экспериментаторы из ряда стран прочтут лекции о последних достижениях в этой быстро развивающейся области физики. Предполагается рассмотрение новейших экспериментальных результатов в исследовании новых топологических материалов, джозефсоновских контактов, нанопроволок с сильным спин-орбитальным взаимодействием, а также новейшие теоретические подходы к топологической сверхпроводимости, спин-связанным явлениям, квантовому переносу в наноструктурах, физике одномерных сильно коррелированных систем.

Для участия в школе приглашаются студенты магистратуры, аспиранты и молодые ученые.

Заявки должны быть представлены до **10 ноября 2017 г.**

Подробная информация и регистрация на сайте школы: https://cmp.hse.ru/qcmp_school2017

9th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META 2018), June 24 – July 1, 2018, Round-trip Marseille Cruise

The Premier Nanophotonics and Metamaterials Event

Topics

1. Plasmonics and nanophotonics
2. Metamaterials and negative index materials
3. Photonic crystals, Laser and cavities
4. Acoustic metamaterials
5. Materials for photonics
6. Chiral and bianisotropic materials
7. Plasmonics-based devices
8. Metamaterial-based devices
9. Metasurfaces and flat optics
10. Photothermal and photoelectric nanophotonics
11. Plasmon-enhanced photovoltaics, photocatalysis, and solar fuels
12. Quantum photonics
13. Biophotonics
14. Super-resolution imaging
15. Transformational electromagnetics
16. Nanofabrication technology

Important dates:

Deadline for submission abstracts:

5 February 2018

Web: <http://www.metaconferences.org>

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

Главный редактор: И.Чугуева, e-mail: ichugueva@yandex.ru

Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин

В подготовке выпуска принимали участие О.Алексеева, М.Маслов, А.Пятаков

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

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