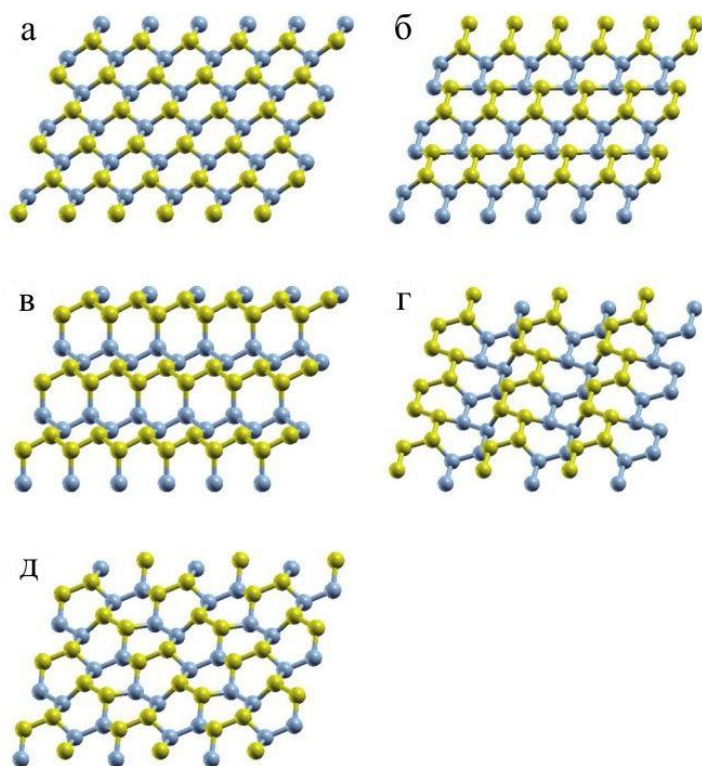


В этом выпуске:

## ГРАФЕН

### *Устойчивость функционализированных полиморфов графена*

Российские исследователи [1] представили результаты компьютерного моделирования различных функционализированных полиморфов графена. Они рассмотрели пять возможных структурных типов (см. рис.), допированных атомами водорода, хлора, фтора и гидроксильными группами, и проанализировали, каким образом внешние факторы, такие как электрическое поле и механические напряжения, влияют на их относительную устойчивость. Моделирование авторы проводили в программе SIESTA в рамках спин-поляризованного обобщенного градиентного приближения (GGA) на уровне теории PBE/DZP с использованием периодических граничных условий: объекты моделирования были представлены прямоугольной сверхъячейкой  $15 \times 13 \text{ \AA}$  вида  $(CR)_{72}$  (см. рис.), где C обозначает атом углерода, а R – соответствующий радикал H, Cl, F или OH.



Фрагменты возможных полиморфов полностью функционализированного графена: полиморф А типа “кресло” или типа графана (а), полиморф В типа “лодка” (б), полиморфы С (в), D (г) и E (д). Желтые и синие шары представляют атомы углерода, связанные с радикалами, которые расположены сверху и снизу графенового листа, соответственно. Радикалы на рисунке не показаны.

И далее ...

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

- 2 Золотые наночастицы обнаружены в диких растениях

## МУЛЬТИФЕРРОИКИ

- 4 “Deep State” в мультиферроиках

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 5 Датчики хлора на основе алюминитридных фуллеренов

## КОНФЕРЕНЦИИ

- 7 Одиннадцатый научно-практический семинар “Актуальные проблемы физики конденсированных сред” и выездная сессия Научного совета РАН по физике конденсированных сред, 9-12 октября 2018 г., г. Екатеринбург

Первоначальная геометрическая оптимизация в отсутствие каких-либо внешних воздействий подтвердила, что для всех рассматриваемых радикалов А-полиморф (к слову, если в роли допантов выступает водород, то это традиционный графан) обладает максимальной энергией когезии. Следующая по устойчивости наносистема уже зависит от присоединенных функциональных групп. Так, в случае  $R = H$  или  $OH$  – это В-полиморф, а если  $R = Cl$  или  $F$ , то таковым является уже С-полиморф. Интересно, что Е-полиморф, функционализированный хлором или гидроксильными группами, является нестабильным, то есть такая структура не отвечает локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии. По данным авторов даже достаточно сильное электрическое поле ( $\sim 1$  эВ/Å) никак не меняет сложившийся порядок относительной устойчивости, а вот механические деформации вносят некоторые коррективы. Например, растяжение приводит к небольшому сокращению разрыва в энергиях между традиционным кресельным А-полиморфом и остальными структурными типами, а вот вызванное сжатием гофрирование графенового листа и появление так называемых “рипплов” (от англ. *ripple* – рябь) приводит к существенному увеличению термодинамической устойчивости последних. Авторы дополнительно отмечают, что электронные свойства, а именно диэлектрическая щель всех полиморфов  $(CH)_n$ ,  $(COH)_n$  и  $(CF)_n$  слабо зависит от механических напряжений. Переход полупроводник-металл возможен только для систем  $(CCl)_n$ . По мнению авторов, искусственное создание “рипплов” может способствовать формированию нетрадиционных функционализированных графенов. Так, например, гидрирование гофрированного графена на специально подготовленной пластиковой подложке, содержащей отверстия для его эффективной функционализации с обеих сторон, позволит создавать отличные от классического графана полиморфы, которые впоследствии можно идентифицировать с помощью сканирующей туннельной микроскопии.

М.Маслов

1. K.S.Grishakov et al., *Appl. Surf. Sci.* **463**, 1051 (2019).

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

### *Золотые наночастицы обнаружены в диких растениях*

Исследования, проведенные в последние годы, убедительно показали, что наночастицы могут проникать в растения и даже проходить через прочные клеточные стенки (см., например, *ПерсТ* [1]). Были обнаружены как вредные эффекты, так и положительное влияние наноматериалов на рост и развитие растений. Механизмы воздействия очень сложные и требуют серьезного изучения. Следует заметить, что в подавляющем большинстве эксперименты проводили с культурами растений в лабораторных условиях. Например, в работе [2] было показано, что добавление в питательную среду наночастиц золота приводит к существенному улучшению роста растения *Arabidopsis thaliana* (“лабораторной мыши” аграрных наук). Недавно китайские ученые опубликовали первые результаты исследований Au наночастиц в дикорастущих растениях [3]. Авторы работы обнаружили эти наночастицы в двух растениях, широко распространённых в провинции Гуандун на юге Китая. Это сорняк *Erigeron canadensis* (мелколепестник канадский) и травянистый кустарник *Boehmeria nivea* (рами, или китайская крапива) (рис. 1).



Рис. 1. Изученные в работе [3] дикорастущие растения. Вверху – *E. canadensis* (мелколепестник канадский), внизу – *B. nivea* (китайская крапива).

*ПерсТ*, 2018, том 25, выпуск 17/18

Известно, что золото (в виде ионов или наночастиц) может попадать в корни растений из почвы и накапливаться в листе. В данном случае в образцах почвы золота не обнаружили [3]. Однако исследователи отметили, что поблизости имеется завод гальванических покрытий, один из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды. Наноматериалы могут попадать в растения из атмосферы через поры в листьях. Для проверки этого предположения авторы [3] приготовили образцы из стеблей растений и с помощью электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и дифракции электронов изучили размер, форму, элементный состав и другие характеристики обнаруженных наноча-

стиц. Выяснилось, что частицы распределены вокруг клеточного скелета. Наночастицы в *E. canadensis* имеют неправильную форму, размеры в диапазоне 20-50 нм и состоят из Au (~32%), O (~45%), Cu (~18%) и Cl (~5%) или только из Au (~50%) и O (~50%) (рис. 2). Наночастицы в *B. nivea* имеют сферическую, эллиптическую или другую округлую форму, размеры в диапазоне 20-50 нм и состоят из Au (~55%) и O (~45%) (рис. 3). Как видно на дифракционных электронограммах (рис. 2, 3), в обоих случаях частицы являются кристаллическими. Большинство полученных характеристик соответствует антропогенному происхождению наночастиц, что подтверждает предположение авторов [3].

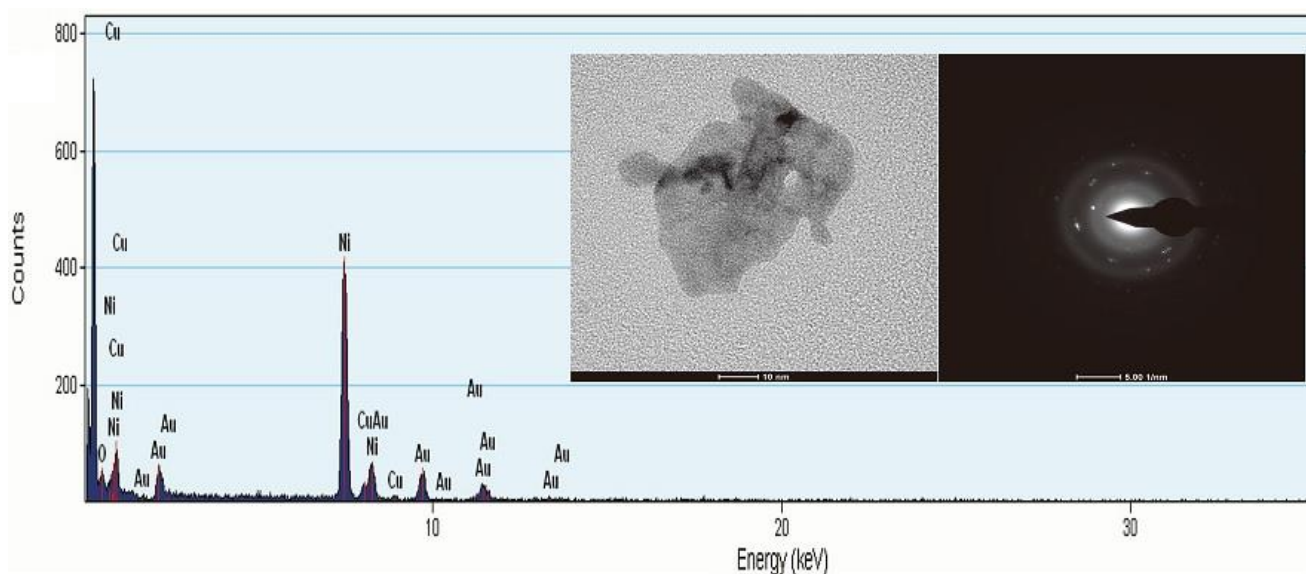


Рис. 2. TEM, EDS и электронная дифракция содержащих золото наночастиц для *E. Canadensis* (Ni – от сетки микроскопа).

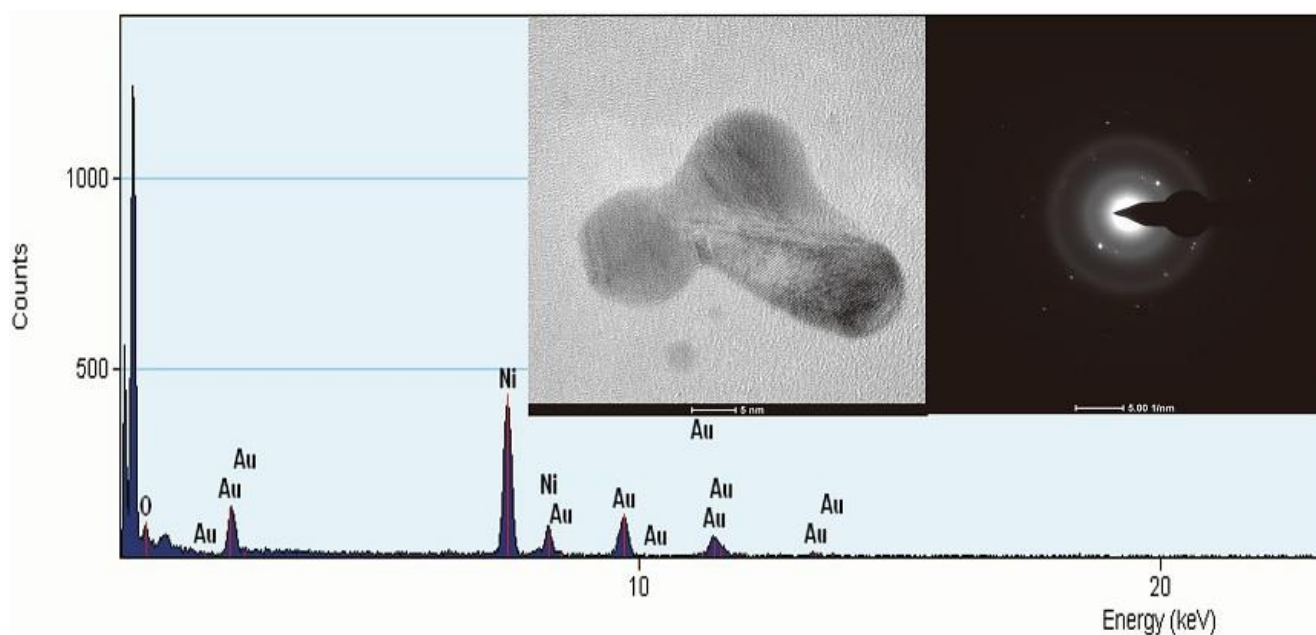


Рис. 3. TEM, EDS и электронная дифракция содержащих золото наночастиц для *B. nivea* (Ni – от сетки микроскопа).

По мнению исследователей, полученные результаты имеют большое значение для разработки новых методов очистки атмосферы от загрязнений наноматериалами, а также для “сбора” золота с помощью дикорастущих растений.

О. Алексеева

1. [ПерсТ 20, вып. 1/2, с. 4 \(2013\).](#)
2. V.Kumar et al., *Sci. Total Environ.* **461–462**, 462 (2013).
3. X.Luo, J.Cao, *Environ. Chem. Lett.* (2018). <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0749-0>

## МУЛЬТИФЕРРОИКИ

### “Deep State” в мультиферроиках

Концепция “глубинного государства” (“Deep State”) относится к разряду конспирологических теорий, и о продуктивности такого подхода к анализу мировой ситуации можно спорить. Однако если под “state” понимать “состояние” как некий скрытый порядок, то такая концепция, определенно, может оказаться полезной в естественных науках, в частности в физике мультиферроиков.

Красивой иллюстрацией этого является недавняя работа международной команды исследователей под руководством проф. М. Фибига (Manfred Fiebig) из Швейцарской высшей технической школы [1], посвященная инверсии доменной структуры. Обычный сценарий перемангничивания предполагает переход из одного однодоменного состояния в другое с противоположным направлением параметра порядка. Здесь же происходит нечто странное: конечное и начальное состояния представляют собой многодоменные состояния, отличающиеся друг от друга как негативный фотоотпечаток от исходного изображения (рис. 1).

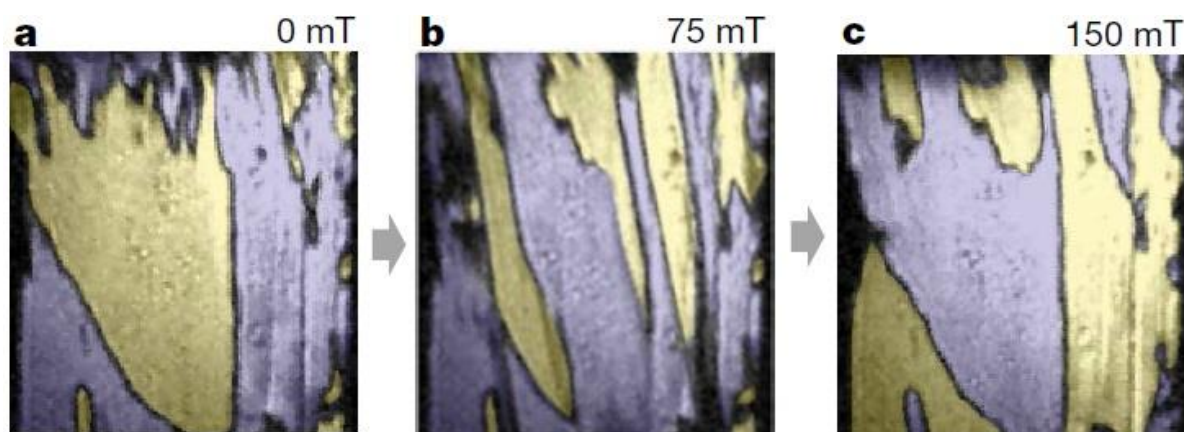


Рис. 1. Перестройка сегнетоэлектрической доменной структуры в мультиферроике  $Mn_2GeO_4$  при воздействии магнитного поля. Фотографии получены методом генерации второй гармоники

При этом природа упорядочения может быть различной: магнитной, сегнетоэлектрической, сегнетоэластической. Авторы [1] продемонстрировали явление инверсии параметра порядка под действием магнитного поля не только на ферромагнитных доменах в магнитоэлектрике  $Co_3TeO_6$ , но и на сегнетоэлектрических доменах мультиферроика  $Mn_2GeO_4$ .

Авторы [1] предлагают следующий механизм инверсии контраста: видимая структура является совместным произведением переключае-

мого магнитным полем спинового упорядочения и “глубинной” структуры, скрытой от наблюдения, но хранящей информацию об изначальном порядке и проявляющейся снова уже после насыщения в магнитном поле (рис. 2). Изменение знака переключаемого магнитного порядка при неизменном “глубинном” упорядочении приводит к инверсии наблюдаемой структуры – ферромагнитной или сегнетоэлектрической.

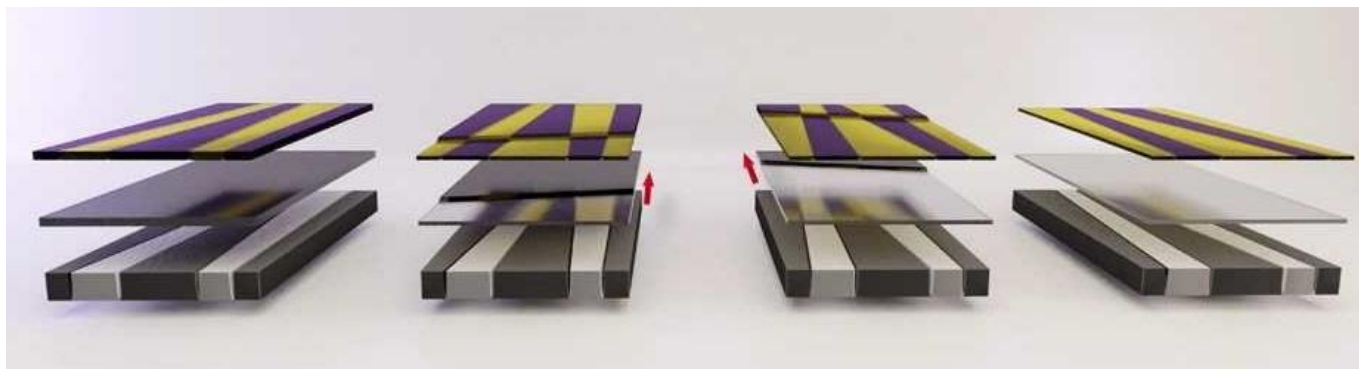


Рис.2. Схематическое изображение магнитоэлектрического механизма перемагничивания с инверсией сегнетоэлектрических доменов: нижний слой символически изображает скрытую магнитоэлектрическую структуру, отвечающую за память об исходном состоянии (для наглядности она расположена на месте подложки, но это означает не столько ее локализацию в глубине кристалла, сколько невозможность непосредственного наблюдения), средний слой – переключаемую магнитным полем спиновую структуру, верхний слой – визуально наблюдаемую сегнетоэлектрическую доменную структуру [2].

Может сложиться представление, что память об исходной структуре сохраняется благодаря пиннингу доменных стенок на границах “глубинной” структуры. Однако это не совсем так, поскольку промежуточные состояния наблюдаемой доменной структуры (рис. 1b) имеют мало общего с исходным узором, но, тем не менее, при дальнейшем изменении магнитного поля первоначальный узор воспроизводится в инвертированном контрасте (рис. 1c).

Подобная инверсия представляет не только академический интерес: на практике, например, в магнитной резонансной томографии или при подавлении акустических шумов часто стоит проблема инверсии сигнала, а сигнал, записанный в форме магнитных доменов в мультиферроиках со скрытой магнитоэлектрической структурой, может дать такую возможность.

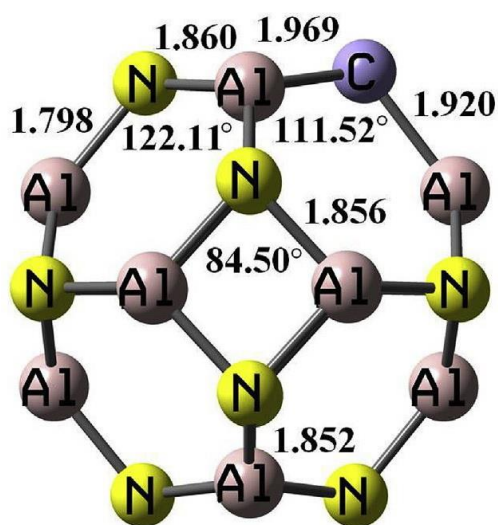
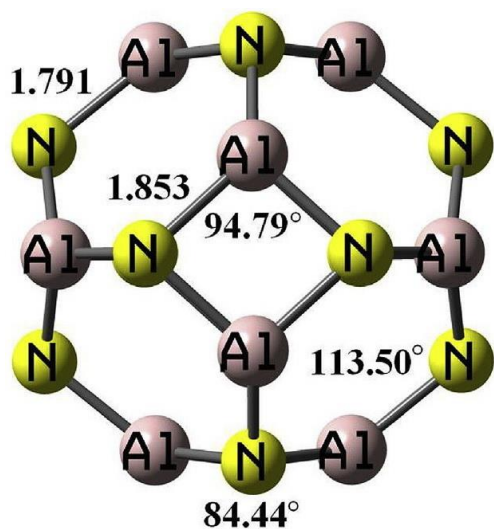
*А. Пятаков*

1. N.Leo et al., *Nature* **560**, 466 (2018).
2. *Новости Швейцарской высшей технической школы Цюриха*: <https://www.ethz.ch/en/news-and-events/eth-news/news/2018/08/perfect-inversion.html>

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

### *Датчики хлора на основе алюмонитридных фуллеренов*

Несмотря на то, что хлор относится к тем химическим элементам, которые необходимы живым организмам для обеспечения жизнедеятельности, он также чрезвычайно токсичен для человека. Способный вызывать раздражение кожи, удушье и ожог легочной ткани, именно хлор стал одним из первых отравляющих боевых газов. Поэтому для обеспечения должного уровня безопасности здоровья людей, особенно в тех отраслях промышленности, которые связаны с его использованием и переработкой, требуются эффективные сенсоры и регистраторы хлора. Исследователи из Islamic Azad Univ. (Иран) [1] предложили использовать в качестве таких датчиков фуллерены, но не традиционные углеродные, а алюмонитридные, как незамещенные  $Al_{12}N_{12}$ , так и содержащие атом углерода  $Al_{12}CN_{11}$  (см. рис.). С помощью теории функционала плотности (DFT) исследователи проанализировали влияние процессов диссоциации и адсорбции молекул  $Cl_2$  на поверхности алюмонитридных фуллеренов на структурные, электронные и оптические свойства последних. Для геометрической оптимизации и расчета энергий связи они использовали включающие дисперсионные поправки функционалы B3LYP-D и B97-D вместе с базисом 6-311++G(d,p), реализованные в программе GAMESS. Оптические спектры авторы получали в рамках зависящей от времени теории функционала плотности (TD-DFT) на уровне теории CAM-B3LYP/6-311++G(d,p).



### B3LYP-D

Фуллерены  $Al_{12}N_{12}$  (сверху) и  $Al_{12}CN_{11}$  (снизу), оптимизированные на уровне теории B3LYP-D/6-311++G(d,p). Длины связей приведены в ангстремах.

Авторы рассмотрели различное взаимное расположение атомов хлора на поверхности алюмонитридов и установили, что содержащие углерод алюмонитридные клетки связываются с хлором сильнее, чем незамещенные, при этом образование комплексов  $Al_{12}N_{12}/Cl_2$  и  $Al_{12}CN_{11}/Cl_2$  сопровождается существенным изменением электронных характеристик фуллеренов, а именно уменьшением НОМО-LUMO щели. Последующий анализ спектров поглощения образцов в ультрафиолетовой и видимой областях показал, что адсорбция  $Cl_2$  на поверхность клетки алюмонитридов приводит к смещению максимума полосы поглощения в красную область спектра. Авторы предполагают, что алюмонитридные фуллерены окажутся эффективными молекулярными системами для детектирования и деактивации хлора, а также

рассчитывают, что представленные расчеты стимулируют дальнейшие экспериментальные работы в этом направлении.

*М. Маслов*

*I. F. Azimi et al., Physica E 103, 35 (2018).*

## КОНФЕРЕНЦИИ

### *Одиннадцатый научно-практический семинар “Актуальные проблемы физики конденсированных сред” и выездная сессия Научного совета РАН по физике конденсированных сред, 9-12 октября 2018 г., г. Екатеринбург*

Одиннадцатый научно-практический семинар «Актуальные проблемы физики конденсированных сред» традиционно совмещён с выездной сессией Научного совета РАН по физике конденсированных сред. Семинар включает доклады по широкому кругу проблем физики конденсированных сред с опорой на научную и организационную деятельность всех секций Научного совета: теории твёрдого тела, нанотехнологий и наноматериалов, физики кристаллов, физики высоких давлений, магнетизма, физики сегнетоэлектриков и диэлектриков, физики поверхности, неразрушающих физических методов контроля, исследований конденсированных сред ядерно-физическими методами и физики прочности и пластичности.

На семинаре будут обсуждаться как результаты экспериментов, так и теоретического моделирования, а также новые экспериментальные методы и технологические процессы. Большая часть исследований по представленным проблемам поддерживается РФФИ. Научно-практический семинар пройдёт на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Институт физики металлов имени М.Н. Михеева” Уральского отделения РАН.

Сайт: <http://sovetsks.issp.ras.ru/?p=2221>

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

Главный редактор: И.Чугуева, e-mail: [ichugueva@yandex.ru](mailto: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<sup>а</sup>