

МЕТАМАТЕРИАЛЫ. СВОЙСТВА, КОТОРЫХ НЕТ В ПРИРОДЕ

Можно ли изготовить материал, подобный плащу-невидимке из «Гарри Поттера»? А защитить с помощью материала здание от разрушительного землетрясения? Ещё несколько десятилетий назад такие идеи казались фантастикой, но сегодня они становятся реальностью благодаря появлению особого класса искусственно созданных сред — метаматериалов.

ЧТО ТАКОЕ МЕТАМАТЕРИАЛЫ?

Метаматериалами называют композиты, чьи свойства определяются не химическим составом, как у обычных веществ и материалов, а формой, геометрией и расположением повторяющихся микро-структур — мета-атомов.

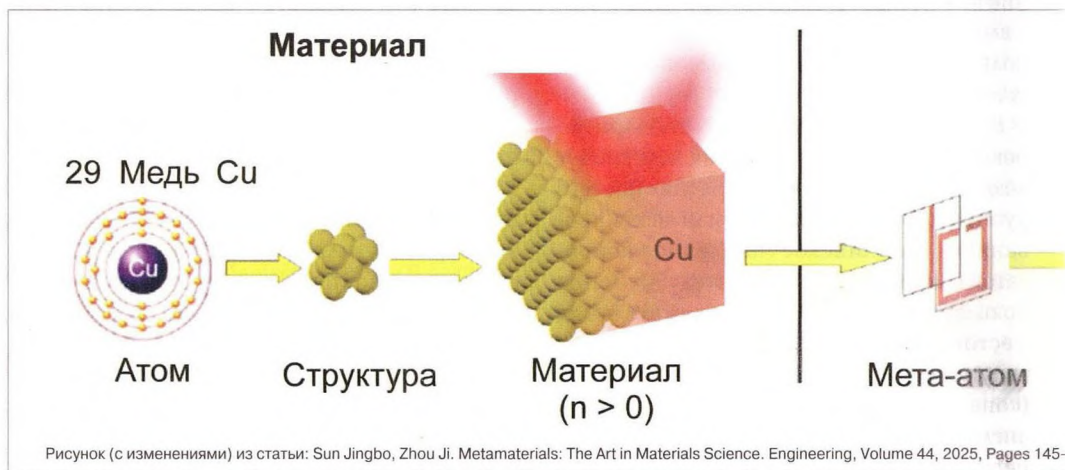
Каждый мета-атом состоит из одного или нескольких обычных веществ и поодиночке не создаёт никаких необычных свойств. Но стоит объединить мета-атомы в единую периодическую структуру, подобно тому, как из кирпичей возводят дома, и получаемый материал начинает проявлять свойства, выходящие за рамки привычных.

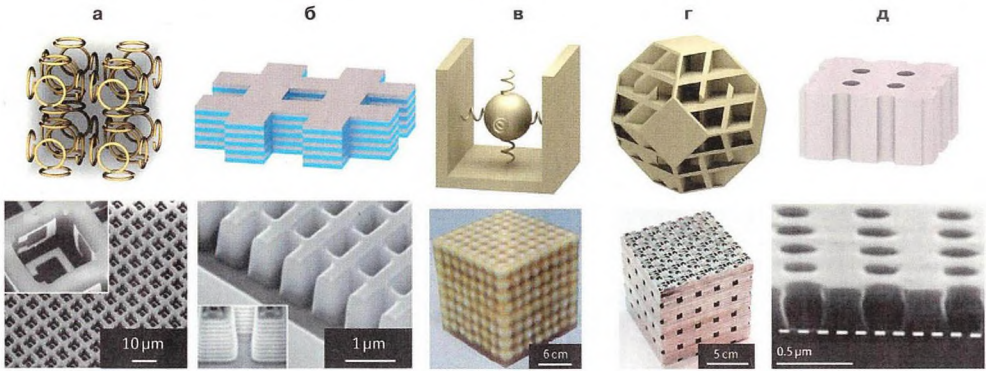
Какие же необычные свойства могут проявлять метаматериалы? Список огром-

мен. На сегодняшний день метаматериалы сформировались в самостоятельное научное направление, в рамках которого их можно разделить на несколько больших классов: электромагнитные, механические, акустические, тепловые, массотранспортные, сейсмические.

Электромагнитные метаматериалы управляют электромагнитными волнами разной частоты, включая ультрафиолетовый и видимый свет, инфракрасное излучение, радиоволны, микроволновый диапазон, и могут проявлять такие свойства, как отрицательный показатель преломления, отрицательная диэлектрическая проницаемость или отрицательная магнитная проницаемость. Примеры устройств на основе электромагнитных метаматериалов — суперлинзы, позволяющие преодолеть дифракционный предел; прототипы «плащей-невидимок» (устройств маскировки); компактные антенны с улучшенными характеристиками (5G, спутниковая связь); сверхчувствительные радиолокационные системы.

Сравнительная иллюстрация классического материала из меди с положительным показателем преломления n (слева) и метаматериала, состоящего из мета-атомов на основе меди, обладающего отрицательным показателем преломления (справа).





Примеры дизайна (вверху) и практической реализации (внизу) различных метаматериалов: а — массив разомкнутых кольцевых резонаторов, обеспечивающий отрицательную магнитную проницаемость; б — сетчатая конструкция с отрицательным показателем преломления; в — механический метаматериал с отрицательной эффективной плотностью массы; г — трёхмерная лабиринтная система каналов, приводящая к изотропному замедлению распространения звука; д — массотранспортный метаматериал, состоящий из массива цилиндрических отверстий в пластине.

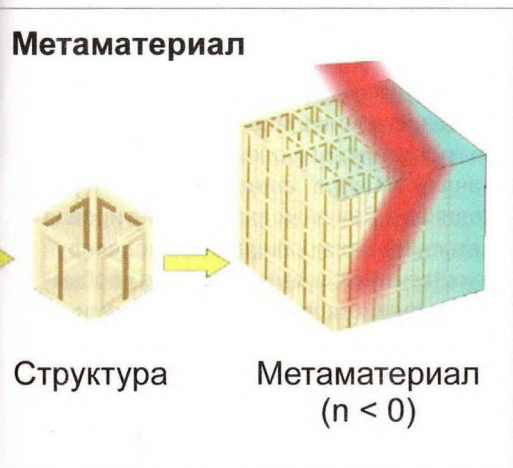
Фото из статьи: Kadic M., Milton G. W., van Hecke M. et al. 3D metamaterials. Nat Rev Phys 1, 198—210 (2019).

Механические метаматериалы демонстрируют необычные механические свойства, например, отрицательный коэффициент Пуассона, нулевой или отрицательный модуль Юнга (модуль упругости), нулевой коэффициент теплового расширения. Такие структуры имеют высокий потенциал использования при создании брони, амортизирующих платформ для мягкой стыковки и посадки космических кораблей и дронов, медицинских имплантов, ультралёгких авиационных панелей.

Акустические метаматериалы предназначены для управления звуковыми волнами. Они могут иметь отрицательную плотность, отрицательный модуль упругости, акустические запрещённые зоны (частотные диапазоны, где звуковая волна не может распространяться) или, наоборот, проявлять сверхпоглощение звука при минимальной толщине метаматериала. Применяются акустические метаматериалы для шумоподавления и звукоизоляции, создания акустических фильтров и диодов, защиты от воздействия ультразвука, разработки технологий «акустической невидимости» и др.

Тепловые метаматериалы позволяют управлять тепловыми потоками: перераспределять, фокусировать или скрывать тепло. В метаматериалах этого класса эффективная теплопроводность* может быть анизотропной, то есть различаться в зависимости от направления, или вовсе отрицательной (поток тепла перенаправляется в материале необычным образом).

* Теплопроводность гетерогенного метаматериала оценивается как усреднённое значение теплопроводностей всех его компонентов.





Уинстон Кок.

Чандра Бос.

Эти метаматериалы перспективны для использования в тепловых переключателях, создания термоизоляционных конструкций сложной формы, систем охлаждения чипов, а также для тепловой маскировки объектов («тепловые плащи-невидимки»).

Массотранспортные метаматериалы — совсем новый класс материалов, которые подобно тепловым метаматериалам, распределяющим тепло, с высокой точностью перенаправляют потоки жидкости или газа. Перспективная сфера применения данного класса метаматериалов — управление диффузией лекарств в биомедицинских устройствах, создание прочных и при этом проницаемых (для молекул, клеток и биологических жидкостей) костных имплантов, фильтрация и разделение газов или жидкостей с высокой точностью, а также создание каталитических поверхностей, которые способствуют эффективной доставке реагентов к активным центрам.

Сейсмические метаматериалы представляют собой крупномасштабные периодические или анизотропные структуры, которые размещаются в грунте. С их помощью можно перенаправлять или гасить сейсмические волны, обеспечивая тем

самым защиту зданий и инфраструктуры от разрушения. Устройство и принцип действия сейсмических метаматериалов очень схожи с акустическими метаматериалами, отличие заключается в гораздо больших размерах мета-атомов, составляющих сейсмические метаматериалы.

ПУТЬ ДЛИНЮЮ БОЛЕЕ ВЕКА

Как же человечество пришло к идее создания метаматериалов?

История развития метаматериалов берёт начало в самом конце XIX века, когда в 1898 году индийский физик Джагадиш Чандра Бос исследовал материалы с хиральными (асимметричными) свойствами, изучая их поведение в микроволновом диапазоне электромагнитного спектра. Чуть позже, в начале XX века, финский физик Карл Фердинанд Линдман экспериментировал с металлическими спиральями, моделируя искусственные среды, способные необычно взаимодействовать с микроволнами.

Следующий важнейший вклад в развитие метаматериалов внёс в конце 1940-х годов инженер Уинстон Эдвард Кок из AT&T Bell Labs (США). Он впервые ввёл понятие искусственного диэлектрика — композит-



Фото Алексея Павского

Виктор Веселаго.



Фото: Per Henning/NTNU/Wikimedia Commons, CC BY 2.0

Джон Пендри.

Учёные, внёсшие ключевой вклад в развитие области метаматериалов.

ной среды, где металлические включения («искусственные молекулы») размещены в диэлектрике, а эффективная диэлектрическая проницаемость среды определяется не только химическим составом, но и геометрией, и конфигурацией включений. Также Кок разработал металлическую линзу для радиоволн, показав, что специально созданная геометрия металлических пластин позволяет фокусировать радиоволны так, будто это классическая, гораздо более массивная и тяжёлая линза из диэлектрика. Таким образом, Уинстон Кок создал образцы метаматериалов и показал фундаментальную возможность контролировать такие характеристики материала, как диэлектрическая и магнитная проницаемость, в гораздо более широких пределах, чем это задумано природой.

А уже в 1967 году советский физик Виктор Георгиевич Веселаго сделал следующий очень важный шаг — впервые теоретически предсказал существование материалов с отрицательным показателем преломления. Веселаго в своей работе рассмотрел гипотетические материалы, обладающие одновременно отрицательной и диэлектрической ($\epsilon < 0$), и магнитной проницаемо-

стью ($\mu < 0$). Такие среды не существовали на момент исследований Веселаго, но учёный предсказал их возможные электромагнитные свойства; в частности, он теоретически обосновал, что при $\epsilon < 0$ и $\mu < 0$ материал будет обладать отрицательным показателем преломления. Теория Виктора Веселаго оказалась настолько прорывной для своего времени, что экспериментально подтвердить её учёные смогли только спустя десятилетия, в 1999—2001 годах, когда сконструировали первые образцы метаматериалов, удовлетворяющие критериям Веселаго ($\epsilon < 0$, $\mu < 0$).

Экспериментальные работы по созданию метаматериалов начались в 1995 году, когда американский физик Джон Герра изготовил наноструктурированную решётку с линиями по 50 нм. Совместив её с микроскопом, он получил «суперлинзу», с помощью которой стали доступны изображения объектов размером меньше длины волны света. А уже в 1999 году английский физик Джон Пендри предложил практические конструкции — металлические провода для достижения отрицательной диэлектрической проницаемости и металлические кольца с разрезом (англ.

split-ring resonators) — для достижения отрицательной магнитной проницаемости ($\mu < 0$). Впервые стало ясно, как на практике реализовать материал с отрицательным показателем преломления. И в 2000 году группа Дэвида Смита (Университет Дьюка, США) изготовила массив из тонких проводов и разомкнутых кольцевых резонаторов. Это был первый работающий метаматериал, показавший отрицательный индекс преломления в микроволновом диапазоне. Так теория Веселаго получила экспериментальное подтверждение.

С 2000 года развитие области метаматериалов значительно ускорилось. В 2006—2007 годах были созданы первые прототипы «плаща-невидимки» — оболочки, которая делала объект невидимым для радара в микроволновом диапазоне длин волн. Также, благодаря одновременному развитию нанотехнологий, в 2005—2010 годах учёные научились создавать структуры с элементами размером в десятки нанометров. Подобные структуры эффективно взаимодействовали с видимым светом, что позволило разрабатывать суперлинзы, оптические метаповерхности и другие устройства, управляющие светом на наноразмере. Начиная с 2010-х годов исследователи стали разрабатывать новые классы метаматериалов, например акустические и тепловые. Появились практические разработки: гибкие прозрачные проводящие покрытия, метаповерхности для оптики и фотоники, новые типы антенн и пр. Более того, с каждым годом технологии 3D-печати, нанолитографии, моделирования и пр. заметно совершенствуются, что открывает новые возможности для создания различных метаматериалов. Уже сейчас существует достаточно большое количество технологий на основе метаматериалов, которые близки к массовому производству или выпущены на рынок.

ОТ КОНЦЕПЦИИ К ТЕХНОЛОГИЯМ

Но давайте рассмотрим более подробно некоторые классы метаматериалов и их применения.

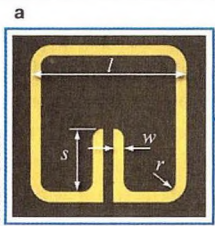
Электромагнитные метаматериалы с отрицательным показателем преломления. В данном классе метаматериалов в качестве базовых мета-атомов могут выступать ра-

зомкнутые кольцевые резонаторы, сетки из тонких проводков, наноструктуры из серебра или золота.

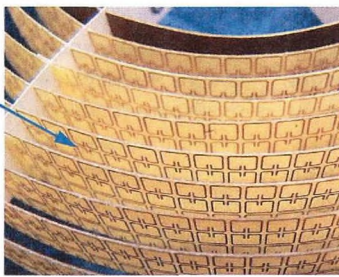
Разомкнутые металлические кольца работают как крошечные LC-резонаторы (сочетающие в себе элементы индуктивности L и ёмкости C). На определённых частотах такие кольца создают собственный магнитный отклик, противоположный внешнему полю. Именно благодаря этому массив разомкнутых кольцевых резонаторов может проявлять отрицательную магнитную проницаемость, а в сочетании с проводящими полосками — и отрицательную диэлектрическую проницаемость. Когда оба параметра становятся отрицательными, возникает эффект отрицательного показателя преломления.

Этот эффект открывает путь к оптическим устройствам нового типа. Например, суперлинза из метаматериала с отрицательным показателем преломления способна фокусировать не только обычные, но и эванесцентные волны — нераспространяющиеся электромагнитные поля, возникающие вблизи поверхности или границы среды и быстро затухающие с расстоянием, но при этом несущие информацию о мельчайших деталях объекта, недоступных обычным распространяющимся волнам. В обычной оптике эти волны не детектируются, потому что они не распространяются в пространство, а экспоненциально затухают уже на расстояниях, значительно меньших длины волны света. В результате разрешение получаемого изображения ограничивается дифракционным пределом (равным примерно половине длины волны света — $\lambda/2$, например, для лампы с излучением 400 нм дифракционный предел ≈ 200 нм). Суперлинза же резонансно усиливает и собирает эванесцентные волны, позволяя получить изображение объектов размером меньше половины длины волны света, таких как вирусы или наноструктуры. Так, научная группа из Университета Беркли (США) под руководством профессора Сяна Чжана показала разрешение суперлинзы $\sim \lambda/6 - \lambda/7$, что позволило различить объекты размером 50—60 нм (в зависимости от длины волны света и используемой структуры суперлинзы). Интересно, что в теории разрешение суперлинз из метаматериалов может быть гораздо

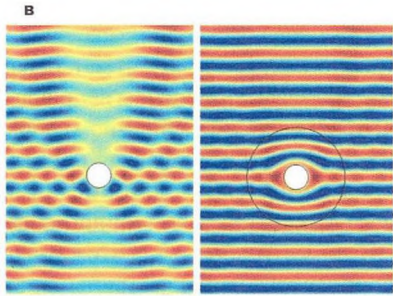
Источник: people.ee.duke.edu



Мета-атом (разомкнутый кольцевой резонатор)



Источник: stories.duke.edu



Источник: Physics/Wikimedia Commons, CC BY 3.0

а — схема мета-атома в форме разомкнутого кольцевого резонатора и б — массив мета-атомов, формирующий «плащ-невидимку» для объектов в микроволновом диапазоне; в — визуализация взаимодействия плоской волны с объектом в центре без «плаща-невидимки» (слева) и объектом, окруженным «плащом-невидимкой» (справа).

выше, и это мотивирует учёных проводить дальнейшие исследования и разработки в данном направлении.

Другое применение электромагнитных метаматериалов — создание «плаща-невидимки». Эффект невидимости достигается за счёт того, что метаматериал имеет особое распределение оптических параметров, которое заставляет электромагнитные волны определённой частоты огибать объект и «замыкаться» за ним так, будто на пути волн вовсе и не было никакого объекта. В отличие от маскировки окраской или цифровой подмены изображения в этом случае объект физически перестаёт взаимодействовать с электромагнитным излучением в определённом диапазоне частот. Первый «невидимый» объект был продемонстрирован в 2006 году в Университете Дьюка (США). Там удалось скрыть предмет от микроволн частотой 8,5 ГГц ($\lambda = 3,53$ см). Позже появились прототипы «плаща-невидимки» для терагерцового и инфракрасного диапазонов.

Пока такие «плащи» работают только в микроволновом и терагерцовом диапазонах длин волн, но развитие технологий мета-атомов постепенно приближает подобные эффекты к видимому диапазону. Сложность распространения технологии на любой диапазон спектра заключается в зависимости размера резонаторов от длины волны электромагнитного излучения: для микроволн необходимо использовать миллиметровые структуры, для ИК-диапазона — микрометровые, для видимого света — нанометровые. Однако создать наноразмерные резонаторы — технически крайне сложная

задача. Поэтому в области видимого света пока известно лишь ограниченное число успешных экспериментов. Тем не менее «плащи-невидимки» уже нашли применение в радиодиапазоне для маскировки от радаров и в гражданской электронике для защиты антенн от помех.

Механические метаматериалы — структуры, в которых упругость, прочность и деформационные свойства определяются геометрией их внутренних элементов. В данном случае мета-атомы представляют собой ячейки определённой формы: изгибающиеся балки, петлевые связи, ромбовидные решётки или взаимопереплетённые элементы, которые работают как миниатюрные механизмы. При внешнем воздействии деформируется не само вещество, из которого состоит метаматериал, а форма каждого мета-атома, из-за чего метаматериал может вести себя совершенно не так, как обычные материалы. Такие структуры в случае макроскопических масштабов мета-атомов (миллиметры, сантиметры) создают из металлов, керамики и полимеров (с использованием 3D-печати, фрезеровки и литья). При переходе на микро- и наноскопический масштаб мета-атомов для изготовления механических метаматериалов чаще всего используют тонкоплёночные и нанокомпозитные материалы, углеродные наноструктуры, фотополимеры и кремний. Технологии изготовления метаматериалов при этом значительно усложняются и включают в себя нано- и фотолитографию, самосборку, двухфотонную полимеризацию.

Один из самых известных примеров необычного поведения механических метаматериалов заключается в расширении материала в поперечном направлении при его растяжении в продольном направлении. Этот эффект достигается благодаря использованию мета-атомов с формой в виде вогнутых сот (англ. «ge-entrant honeycomb»). В отличие от обычных сот, сжимающихся в поперечном направлении при растяжении материала, при растяжении вогнутых сот их стенки не вытягиваются, а раскрываются наружу, увеличивая ширину структуры одновременно с её длиной.

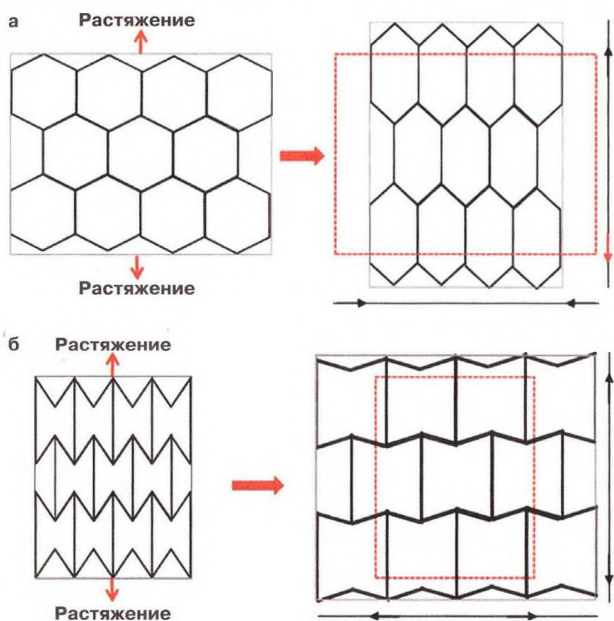
Программируемая деформация открывает широкий спектр применений механических метаматериалов. В авиации и космосе такие материалы используются для создания ультралёгких и при этом сверхпрочных панелей, где пустоты уменьшают массу без потери жёсткости. В медицине их применяют для изготовления имплантов и протезов, обладающих настраиваемой эластичностью, близкой к биологическим тканям. В робототехнике они открывают путь к мягким роботам, у которых движение обеспечивается

встроенной механической архитектурой, а не сложными приводами. Наконец, структуры с отрицательным коэффициентом Пуассона и иерархическими энергетическими ячейками (способными аккумулировать и перераспределять механическую энергию при деформации) используются в амортизирующих покрытиях и броне, эффективно рассеивая ударные нагрузки.

Одна из самых впечатляющих тенденций последних лет — перенос принципов устройства метаматериалов с микроскопического масштаба на метры. Главный пример таких крупномасштабных метаматериалов — *сейсмические метаматериалы*, представляющие собой массивные структуры, встроенные в грунт. В данном случае «мета-атомами» выступают вертикальные стержни (например буронабивные сваи), пустоты или резонаторы, размещённые регулярно в почве. При прохождении сейсмической волны они взаимодействуют с ней, образуя запрещённые полосы частот, в которых энергия поверхности земли либо гасится, либо рассеивается, а не проходит дальше.

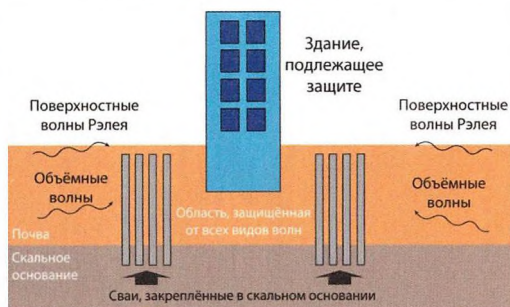
Удачный дизайн-проект сейсмического метаматериала предложили исследователи из Национального технологического института Агартала (Индия): в многослойном грунте периодически расположенные бетонные сваи создают структуру, способную гасить поверхностные волны с частотами до ~ 7 Гц. Лабораторные испытания подтвердили эффективность этого подхода: на модели площадки было показано, что волновая энергия «запирается» в мягком слое почвы и амплитуда сейсмических колебаний значительно снижается.

Другой пример сейсмического метаматериала — кольцевая конфигурация бетонных свай вокруг защищаемой зоны, позволяющая рассеивать волну поверхностных сейсмических колебаний в диапазоне 5—15 Гц. При этом наблюдается значительное уменьшение передачи колебаний за «кольцом» свай: модель показывает потерю



Конструкции из обычных сот (а) и из вогнутых сот (б) до и после растяжения.

Рисунок (с изменениями) из статьи: El-Dessouky H. M., McHugh C. Multifunctional auxetic and honeycomb composites made of 3D woven carbon fibre preforms. *Sci Rep* 12, 22593 (2022).



Сейсмический метаматериал, состоящий из свай, закреплённых в скальном основании вокруг защищаемого здания.

Рисунок (с изменениями) из статьи: Achaoui Y. et al. Clamped seismic metamaterials: ultra-low frequency stop bands, 2017, New J. Phys. 19 063022.

энергии в децибелах на определённых резонансных частотах.

Но наиболее впечатляющий по своим масштабам подход — превращение целых районов города в «сейсмические кристаллы» — регулярное расположение скважин, свай, туннелей и подземных парковок, формирующих макромасштабные волновые барьеры. В некоторых мегаполисах подземная инфраструктура уже имеет такое распределение, и остаётся лишь оптимизировать её как элемент защиты.

БЛЕСТЯЩЕЕ БУДУЩЕЕ И КАМНИ ПРЕТКНОВЕНИЯ

Метаматериалы перспективны практически для всех отраслей человеческой деятельности — науки, техники и даже повседневной жизни людей. Но их массовое внедрение сталкивается с серьёзными технологическими и экономическими трудностями. Главное препятствие состоит в том, что необычное поведение метаматериала возникает только при строгом соблюдении геометрии мета-атомов, которые зачастую имеют очень сложную структуру и периодичность. Малейшие отклонения размеров, формы или ориентации рушат искусственные свойства, возвращая материал к обычному поведению. Поэтому производство таких структур требует точных технологий, а разнообразие размеров создаваемых метаматериалов — от нанометров до десятков метров — обуславливает необходимость индивидуального подхода к масштабированию производства для каждого конкретного материала.

Например, при создании электромагнитных метаматериалов, активных в видимой области спектра, создаётся массив из мета-атомов размерами порядка единиц и десятков нанометров, что, как уже выше упоминалось, технически сложная задача. В случае сейсмических метаматериалов сложность, наоборот, заключается в гигантском размере «мета-атомов», сопоставимом с масштабами целого здания. Более того, данный способ защиты зданий от землетрясений трудно применить для уже готовых сооружений, так как внедрение бетонных свай и создание пустот в грунте под зданием возможно только в процессе его возведения.

Таким образом, метаматериалы сегодня находятся в точке, где научные гипотезы и открытия постепенно превращаются в инженерную реальность. Ещё недавно способность управлять волнами и механикой материи казалась смелой фантазией, теперь же это становится инструментом, который позволяет создавать устройства, работающие на уровне, недоступном обычным материалам. Метаматериалы — это не просто новые технологии, это переход от наблюдения природы к конструированию её правил. И, возможно, именно этот переход станет одной из главных технологических революций XXI века.

**Кандидат химических наук
Наталья УДАЛОВА, лаборатория новых
материалов для солнечной энергетики
факультета наук о материалах
МГУ им. М. В. Ломоносова.**