

21-23 июня

Молодежная школа-конференция

НАНОСТРУКТУРЫ. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Научная программа и тезисы

сnpa.itmo.ru



Общая информация

Молодежная школа-конференция «Наноструктуры. Свойства и применения» для студентов, аспирантов и молодых ученых, проводится уже [третий год](#) подряд [Международным центром Физики наноструктур](#) Университета ИТМО, организатором таких международных конференций, как [«Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications»](#) и [«Smart nanosystems for Life»](#).

Формат проведения – онлайн (на платформе Zoom). Регламент выступления: 10 минут на доклад и 5 минут на вопросы.

Научная программа охватывала такие тематики, как:

- Технологии роста и самоорганизация наноструктур;
- Характеризация микро- и наноструктур (зондовая и электронная микроскопия, оптическая спектроскопия, электродинамические ловушки, лазерные технологии);
- Оптические, электронные и магнитные свойства наноструктур;
- Гибридные наноструктурированные материалы и метаматериалы;
- Различные аспекты применения наноструктур и материалов на их основе.

Видео-записи докладов на научных секциях и мастер-классы доступны по ссылке: https://vk.com/video/playlist/-36958798_3



Программный КОМИТЕТ



**Орлова Анна
Олеговна**

Доктор физико-
математических наук,
профессор ИТМО



**Атласов
Кирилл
Александрович**

PhD, эксперт Carl Zeiss



**Баранов
Александр
Васильевич**

Доктор физико-
математических наук,
профессор ИТМО



**Вартанян
Тигран
Арменакович**

Доктор физико-
математических наук,
профессор ИТМО



**Вениаминов
Андрей
Викторович**

Доктор физико-
математических наук,
профессор ИТМО



**Попов
Александр
Платонович**

Кандидат физико-
математических наук,
старший научный
сотрудник,
зам.ген.директора ООО
«ЛЮМЭКС-АХК»



**Рождественский
Юрий
Владимирович**

Доктор физико-
математических наук,
профессор ИТМО



**Старовойтов
Антон
Андреевич**

Кандидат физико-
математических наук,
доцент ИТМО

Организационный КОМИТЕТ

Председатель: д.ф.-м.н. Орлова Анна Олеговна

Зам. Председателя и ученый секретарь: к.ф.-м.н. Старовойтов Антон Андреевич

Члены комитета:

- Вениаминов Андрей Викторович, д.ф.-м.н.
- Захаров Виктор Валерьевич, к.ф.-м.н.
- Бабаев Антон Анатольевич, к.ф.-м.н.
- Степаниденко Евгения Александровна, к.ф.-м.н.
- Парфенов Петр Сергеевич, к.т.н.
- Богданов Кирилл Вадимович, к.ф.-м.н.
- Тимкина Юлия Александровна, аспирант

Расписание

21 июня (среда)

11:30 – Секция 1

13:00 https://vk.com/video-36958798_456239071

14:00 – Мастер-класс "Конфокальная микроскопия"

15:00 https://vk.com/video-36958798_456239074

15:00 – Секция 2

17:00 https://vk.com/video-36958798_456239073

22 июня (четверг)

11:00 – Секция 3

13:00 https://vk.com/video-36958798_456239076

14:00 – Мастер-класс "Рамановская микроскопия"

15:00 https://vk.com/video-36958798_456239078

15:00 – Секция 4

17:00 https://vk.com/video-36958798_456239077

23 июня (пятница)

11:00 – Секция 5

13:00 нет записи

14:00 – Мастер-класс "Синтез нанокристаллов перовскита"

15:00 https://vk.com/video-36958798_456239079

15:00 – Секция 6

17:00 https://vk.com/video-36958798_456239075

21 июня

**11:30 – Секция 1 (председатель – д.ф.-м.н. Орлова Анна
13:00 Олеговна)**

https://vk.com/video-36958798_456239071

- Приветственное слово председателя программного комитета Орловой Анны Олеговны, профессора, доктора физико-математических наук.
- Бортновский Богдан Александрович, Применение наноструктур ДНК в терапии онкологических заболеваний (Университет Аалто, Университет Хельсинки, Университетский Колледж Лондона).
- Осколкова Татьяна Олеговна, Орлова А.О. Исследование закономерностей переноса энергии фотовозбуждения в нанокompозитах на основе квантовых точек AgInS₂/ZnS и тетрапиррольных соединений (ИТМО).
- Кафеева Дарья Артуровна, Гладских И.А., Дададжанов Д.Р. Оптическая анизотропия двумерных и трехмерных ансамблей металлических наночастиц, индуцированная оптическими и механическими воздействиями (ИТМО).
- Зуробян Алексей Сергеевич, Михайлов А.К., Семенчин А.К., Шафоростов Д.М. Получение и применение наноструктурированных тонких пленок оксида цинка (Кубанский государственный университет).
- Баранов Константин Николаевич, Дададжанова А.И., Смирнова Е.С., Пестерева А.С. Фото- и соноактивируемые квантовые точки четверных соединений для биомедицинских приложений (ИТМО).
- Краснова Василиса Федоровна, Брусевич А., Бриденко Л. Микросвиммеры на основе композитных органометаллических янус-частиц с инкапсуляцией красителя: создание и исследование движения (ИТМО).

21 июня

14:00 – Мастер-класс "Конфокальная микроскопия"

15:00 https://vk.com/video-36958798_456239074

Познакомьтесь с возможностями лазерного сканирующего конфокального микроскопа LSM-710 (Zeiss) на примере самоорганизующихся структур (дендритов) с квантовыми точками. Данный микроскоп позволяет получать оптические и люминесцентные изображения образцов за счет послойного анализа с максимально возможным для оптических микроскопов пространственным разрешением.

15:00 – Секция 2 (председатель – к.т.н. Парфенов Петр

17:00 Сергеевич)

https://vk.com/video-36958798_456239073

- Жесткий Николай Алексеевич, Ефимова А.С. Фемтосекундная лазерная печать в единичных кристаллах металл-органических каркасов (ИТМО).
- Гапелюк Александр Владимирович, Исследование оптического охлаждения полупроводниковых наноматериалов в условиях оптического Штарк-эффекта (ИТМО).
- Жуков Михаил Валерьевич, Исследование и воссоздание структурной окраски крыла бабочки методами атомно-силовой микроскопии и литографии (Институт аналитического приборостроения РАН).
- Петров Никита Сергеевич, Дададжанов Д.Р. Применение плазмонного резонанса в металлических наночастицах для детектирования динамики эндоцитоза (ИТМО).
- Дармороз Дарина, Москаленко И.В., Карамышева С.П., Пивень А.О. Квантовохимическое моделирование взаимодействия биомаркера триметиламин-н-оксида с молекулами-линкерами для создания сенсорной гибридной структуры (ИТМО).

22 ИЮНЯ

11:00 – Секция 3 (председатель – к.ф.-м.н. Степаниденко

13:00 Евгения Александровна)

https://vk.com/video-36958798_456239076

- Маргарян Игорь Владимирович, Ведерникова А.А., Бородина Л.Н. Углеродные точки для повышения эффективности солнечных элементов на основе перовскита FACsPbI₃ (ИТМО)
- Душина Анастасия Олеговна, Демина П.А.2,3, Хайдуков Е.В.2,3, Генералова А.Н. 1,2,3 Получение гибридных органо-неорганических наноструктур на основе наночастиц с антистоксовой флуоресценцией для биомедицинских исследований (1-МИФИ, 2-Институт биоорганической химии РАН, 3-ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН).
- Хоркина Софья Александровна, Численное моделирование усиления электромагнитного поля золотыми наночастицами (Московский педагогический государственный университет).
- Бородина Любовь Николаевна, Орлова А.О., Вениаминов А.В. Фотоиндуцированное изменение диффузных свойств коллоидных наночастиц, выявленное средствами лазерной сканирующей микроскопии (ИТМО).
- ~~Константинова Елизавета Ивановна, Брюханов В.В.2, Самусев И.Г. 2, Слежкин В.А.1 Влияние импульсного ИК воздействия на фотопроцессы в тонких полимерных пленках с молекулами красителя и наночастицами серебра (1-КГТУ, Калининград, 2-БФУ).~~
- Брусевич Арина, Краснова В.Ф., Уласевич С.А. Повышение эффективности минерализации гидроксиапатита на наночастицах хитозана (ИТМО).
- Зырянова Полина Игоревна, Уласевич С.А. Использование сенсоров на основе углеродного волокна для детектирования передачи ионов в клеточных системах (ИТМО).
- Мирущенко Михаил Дмитриевич, Косолапова К.Д., Черевков С.А., Санджиева М.А. светоизлучающие диоды на основе углеродных точек из лимонной кислоты и этилендиамина (ИТМО).
- Фандеев Александр Андреевич, Старовойтов А.А., Дададжанов Д.Р., Гладских И.А. Исследование плазмонного резонанса серебряных наночастиц в процессе поверхностной диффузии в полимер (ИТМО).
- Ковова Мария Сергеевна, Шмаков С.В.2, Захаров В.В.1, Большаков А.Д.2,3, Орлова А.О.1 Исследование процессов доставки квантовых точек AIS в клетки при помощи нитевидных нанокристаллов (1-ИТМО, 2-СПБАУ РАН им. Ж.И. Алфёрова, 3-МФТИ).

22 ИЮНЯ

14:00 – Мастер-класс "Рамановская микроскопия"

15:00 https://vk.com/video-36958798_456239078

Примите участие в мастер-классе на рамановском микроскопе-спектрометре Renishaw inVia, предназначенном для определения химического состава, структуры и напряжений наноматериалов с дифракционным пространственным разрешением на основе анализа спектров комбинационного рассеяния света. Прибор позволяет получать 1D, 2D и 3D рамановские изображения и карты химического состава объектов.

15:00 – Секция 4 (председатель – к.ф.-м.н. Старовойтов Антон

17:00 Андреевич)

https://vk.com/video-36958798_456239077

- Круглый стол по вопросам поступления на образовательной программы Международного научно-образовательного центра Физики наноструктур Университета ИТМО.

23 июня

11:00 – Секция 5 (председатель – д.ф.-м.н. Вениаминов

13:00 Андрей Викторович)

- ~~Лукьянцев Денис Сергеевич, Лубенченко А.В., Иванов Д.А. Фотоэлектронная эмиссия из неоднородной плёнки с поверхностными периодическими наноструктурами (Национальный исследовательский университет "МЭИ").~~
- Ридер Максим Андреевич, Большаков А.Д.2,3, Ефимова А.А.1, Захаров В.В.1, Орлова А.О.1 Гибридные наноструктуры на основе углеродных точек и нитевидных нанокристаллов GaP (1-ИТМО, 2-СПБАУ РАН им. Ж.И. Алфёрова, 3-МФТИ, Физтех).
- Коновалов Дмитрий Сергеевич, Зелёная химия как основа для получения полиуретано-композитного материала (ИТМО).
- Павлова Арина Андреевна, Малеева К.А., Смирнов Е.А. Самосборка наночастиц золота на границе жидкость-жидкость как платформа для метода гигантского комбинационного рассеяния (ИТМО).
- Орлов Владимир Кириллович, Рождественский Ю.В. Метод охлаждения классического наноразмерного заряженного осциллятора активным внешним электрическим полем (ИТМО).
- Пярниц Даниил Юрьевич, Юрова В.Ю. Разработка метода получения g-C₃N₄ из меламинбарбитурата и его прекурсоров (ИТМО).
- Отпущенников Леонид Алексеевич, Получение плёнок из нанокристаллов свинцово-галогенидных перовскитов для применения в рентгеновских сцинтилляторах (Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)).
- Банков Александр Александрович, Характеризация микро- и наноструктур (зондовая и электронная микроскопия, электродинамические ловушки) (ИТМО).
- Новиков Александр Сергеевич, Компьютерное моделирование химических систем: от молекулярных масштабов до наноструктур (СПбГУ, ИТМО, РУДН, МГТУ им. Н. Э. Баумана).

23 июня

14:00 – Мастер-класс "Синтез нанокристаллов перовскита"

15:00 https://vk.com/video-36958798_456239079

Примите участие в мастер-классе по основам синтеза нанокристаллов перовскита методами переосаждения в присутствии лигандов (LARP) и горячего впрыска (Hot-Injection) различного состава и настройке полосы излучения с помощью проведения анионного обмена Cl-Br-I в нанокристаллах перовскита.

15:00 – Секция 6 (председатель – к.ф.-м.н. Бабаев Антон

17:00 **Анатольевич)**

https://vk.com/video-36958798_456239075

- Чжан Лилай, Direct laser writing of phase optical elements in nanoporous glass (ИТМО).
- Кривоногова Анна Юрьевна, Курусь Н. Н.2, Милёхин И. А.2,3, Колосветов А.А.4, Милёхин А.Г.2 Оптические свойства двумерных островков WS₂ (1 - НГТУ; 2 - ИФП им. А.В. Ржанова СО РАН; 3 - НГУ; 4 - МФТИ).
- Соловьева Евгения Олеговна, Старовойтов А.А. Люминесцентные свойства хиральных нанокристаллов с редкоземельными ионами (ИТМО).
- Степанов Максим Евгеньевич, Хоркина С.А.1, Матюшенко В.И.2, Карабулин А.В.3, Наумов А.В.1 Наносети, способные «улавливать» свет: криогенный синтез и 3d-моделирование ближнего поля (1-МПГУ, 2- Филиал ФИЦ ХФ РАН в Черноголовке, 3- ФИЦ ПХФ и МХ).
- Кенжебаева Юлия Александровна, Высоко-повторяемое и быстрое структурное преобразование в металл-органическом каркасе, предопределенное его размерностью (ИТМО).
- Афанасьева Александра Вячеславовна, Сапунова А.А., Гладских И.А. Получение плазмонных наноструктур для ИК спектроскопии (ИТМО).
- Дубовиченко Михаил Вадимович, Колпащиков Д.М. Наноструктуры на основе терапевтических нуклеиновых кислот (ИТМО).
- Каля Илья Евгеньевич, Мультичастотный источник излучения на основе алмазных матриц с контролируемо внедренным набором центров окраски Si-V, Ge-V и комплексами вольфрама (ИТМО).

ТЕЗИСЫ КОНФЕРЕНЦИИ

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАЗМОННЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ ИК СПЕТРОСКОПИИ

Афанасьева А.В., Сапунова А.А.

Научный руководитель – к.ф.-м.н. Гладских И.А.

Университет ИТМО

afanasjeva.sasha2011@yandex.ru

На сегодняшний день наиболее широко изученными наночастицами являются наночастицы, изготовленные из металлов, полупроводников и магнитных материалов. Как только контроль размера и монодисперсности был достигнут, следующим уровнем сложности является контроль формы, то есть синтез несферических наночастиц, где не только размер, но и другие топологические аспекты могут контролироваться с помощью выбора условий эксперимента и добавок [1]. Наночастицы благородных металлов проявляют сильное оптическое поглощение в видимом диапазоне спектра благодаря возбуждению локализованного поверхностного плазмонного резонанса. Так, например, возбуждение плазмонного резонанса золота и серебра приводит к сильным характерным полосам поглощения в видимой части спектра [2]. Сдвиг в ближний ИК диапазон может быть осуществлен с помощью изменения формы металлических наночастиц. Нахождение оптимального способа синтеза наностержней, может послужить созданию плазмонных метаповерхностей, и в свою очередь это может послужить созданию новых материалов полезных для биомедицины и нанофотоники.

Было проведено несколько синтезов золотых стержней. В одном из методов использовался классический способ создания стержней с использованием цитрата тринатрия и выращивание длинных стержней с помощью трех ростовых растворов [4]. В колбе было приготовлено 20 мл водного раствора, который содержал $2,5 \cdot 10^{-4}$ М HAuCl_4 и $2,5 \cdot 10^{-4}$ М тринатрийцитрат ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). К этому раствору, постоянно помешивая, добавляли 0,6 мл 0,1 М раствора NaBH_4 со льдом. Для непрерывного перемешивания использовалась магнитная мешалка. Раствор стал розовым сразу после добавления NaBH_4 , этот факт указывает на образование наночастиц [4]. В процессе синтеза используется аскорбиновая кислота, которая действует как слабый восстановитель, способствующий отложению семян на зародышах. СТАВ покрывает наночастицы в виде слоя, который предотвращает агрегацию наностержней и способствует росту за счет поверхностной адсорбции. Так же использовался метод, где не использовался цитрат тринатрия, рост осуществлялся за счет использования гидрохинона и соляной кислоты [3]. Сначала затравочный раствор для золотых наностержней был приготовлен путем восстановления ионов золота (из HAuCl_4). Раствор для выращивания содержит 0,20 мл 0,025 М $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 8,0 мл 0,10 М СТАВ. Добавили NaBH_4 в раствор. Цвет раствора изменился с желтого на коричневато-желтый. Раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 1,5 часа перед использованием. Затем в приготовления раствора для выращивания использовали раствор золота и СТАВ, после этого добавили соляную кислоту и гидрохинон. Раствор остался на двое суток [3]. Так же с помощью электроосаждения мы нанесли золотые наностержни на подложку. Были получены золотые наностержни с различным положением пика плазмонного резонанса. Далее их можно наносить на поверхность, для создания плазмонных метаповерхностей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда No 21-72-10098, <https://rscf.ru/project/21-72-10098/>

- 1 Yeh, Y.-C., Creran, B., & Rotello, V. M. (2012). Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology. *Nanoscale*, 4(6), 1871-1880
- 2 Sperling, R. A., Rivera Gil, P., Zhang, F., Zanella, M., & Parak, W. J. (2008). Biological applications of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 37(9), 1896.
- 3 Chang H. H., Murphy C. J. Mini gold nanorods with tunable plasmonic peaks beyond 1000 nm // *Chemistry of Materials*. - 2018. -Т. 30. -No. 4. -С. 1427-1435.
- 4 Khanal B. P., Zubarev E. R. Chemical transformation of nanorods to nanowires: Reversible growth and dissolution of anisotropic gold nanostructures // *ACS nano*. - 2019. - Vol. 13. -No. 2. - P. 2370-2378.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ БАКТЕРИЙ С ПОМОЩЬЮ АЛГОРИТМОВ ОБРАБОТКИ АСМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ

Банков А.А.¹

Научный руководитель – к.т.н., м.н.с., Жуков М.В.²

¹ Университет ИТМО

² Институт аналитического приборостроения Российской академии наук
bankov-04a@yandex.ru

Ежегодно из-за устойчивости бактерий к антибиотикам погибает 700 тысяч человек, а к 2050 году число жертв по прогнозам увеличится в 10 раз. [1] Одной из ключевых причин, препятствующих сокращению числа жертв, является долгий период проведения исследований, направленных на выявления возбудителя и необходимого конкретного препарата для лечения [2]. Для решения данной проблемы все чаще применяются динамические системы, позволяющие изучать фармакодинамику антибактериальных препаратов *in vitro* в короткие промежутки времени с использованием малого количества бактерий, т. е. без выращивания колоний для проведения тестов методом серийных разведений, который занимает от 1 до 7 дней. В частности, перспективным вариантом экспрессного определения является атомно-силовая микроскопия (АСМ), позволяющая с высокой точностью детектировать структурные изменения объектов и получать данные на отобранном образце, содержащем малое количество бактерий, но достаточное для получения статистических данных о длине, ширине и высоте [3]. Исследования, проводимые на АСМ, позволяют комплексно оценить морфологические характеристики и шероховатость бактерий до и после воздействия антибиотика, достоверно выявлять различия морфотипа микроорганизмов [4]. Однако отсутствие универсального подхода к измерению параметров структуры исследуемых штаммов сказывается на точности получаемых результатов и их сопоставимости с классическими подходами проверки антибиотикорезистентности. Поэтому создание единого алгоритма обработки бактериальных клеток позволит ускорить проводимые исследования и, как следствие, поспособствует созданию эффективной технологии определения нужного антибиотика [5].

Для измерения топографии бактерий использовались сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) NanoEducator II и Ntegra Aura (НТ-МДТ, Россия). В качестве модельных объектов были выбраны лактобактерии штамма *Lactobacillus acidophilus*, подготовленные в среде культивирования с добавлением защитной сахарозо-желатозо-молочной среды.

Алгоритм пробоподготовки включал этапы:

1. Бактерии в концентрации не менее 2×10^9 КОЕ выделялись из сухого вещества путем его растворения;
2. Бактерии наносились на покровные стекла размером 1×1 см²;
3. Подложки с бактериями промывались с целью избавления от защитной среды;
4. В случае обработки антибиотиком бактерии подвергались воздействию бактерицидного антибиотика и наносились на поверхность подготовленной подложки;
5. Образцы выдерживались до момента высыхания при 40°C, промывались дистиллированной водой и помещались в СЗМ.

Измерения проводились методом АСМ в полуконтактной моде для уменьшения инвазивности воздействия зонда на морфологию бактерий. Полученные АСМ-данные до и после обработки антибиотиком подвергались обработке в программах Gwyddion и Image J для оценки изменений морфологии бактерий и повышения эффективности определения антибиотикорезистентности. Обработка АСМ-изображений помимо стандартных операций (вычитание наклона, поверхности, усреднение строк, фильтрация шумов, и т.п.) включала в себя методы сегментации изображений для выделения бактерий по методам водораздела, по краю, методу Оцу и т.п. Была проведена оценка и выбор наиболее оптимального метода сегментации под конкретные случаи. Кроме того, осуществлялось выделение бактерий по

пороговому значению высот (выделение и анализ слоев изображения по оси Z), см. Рис. 1, а также построение и анализ гистограмм распределения высот. Отдельно рассматривается подход к проведению алгебраических операций с СЗМ-данными для выявления изменения морфологии бактерий (сложение, вычитание, умножение). Данный подход требует точного позиционирования зонда к конкретной области до и после процесса обработки бактерий, дальнейшее развитие проекта нацелено на решение этой задачи.

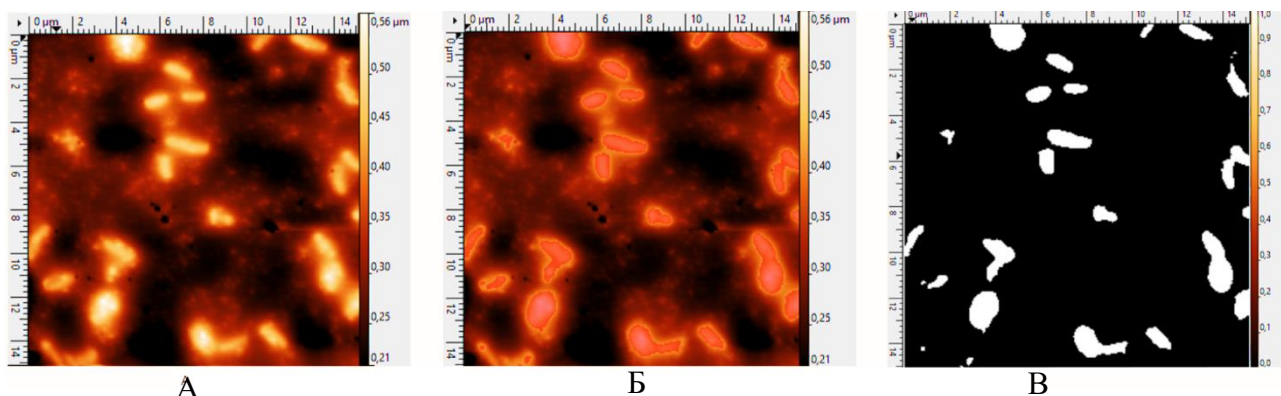


Рисунок 1 – Выделение зерен (бактерий) по высоте. Пример результатов до воздействия антибиотика. -полученное изображение до обработки. -выделенная область, соответствующая границам бактериальной клетки. В-выделенный слой из исходного изображения.

На данный момент, были выделены ключевые метрики, позволяющие говорить о том или ином воздействии антибиотика, предложена концепция алгоритма по обработке структуры бактерий, позволяющая определять эффективность антибактериального препарата с высокой точностью. Успешное выполнение поставленных задач исследования способствует разработке алгоритма обработки структурных изменений морфологии бактерий на основе получаемых АСМ-изображений. В перспективе развития проекта планируется расширить спектр используемых для анализа антибиотиков и бактерий.

Список использованных источников:

1. Саркисова В., Нумонова А., Ксегай Р. Антибиотикорезистентность или борьба с глобальной угрозой XXI века //Science and innovation. – 2022. – Т. 1. – №. D8. – С. 232-241.
2. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам: методические указания. – М., 2004. – 91 с.
3. Банков, А. А. Экспресс способ оценки антибиотикорезистентности бактерий / А. А. Банков // Современные тенденции развития функциональных материалов: Сборник тезисов докладов Международной молодежной научной конференции, Сочи, 11–13 ноября 2021 года. – СОЧИ: Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования "Научно-технологический университет "Сириус", 2021. – С. 18.
4. Батурин В. А. и др. Исследование влияния цефотаксима на морфологические изменения клеток *Staphylococcus aureus* по данным атомно-силовой микроскопии //Медицинский вестник Северного Кавказа. – 2017. – Т. 12. – №. 1. – С. 36-40.
5. Ierardi V. et al. *Klebsiella pneumoniae* antibiotic resistance identified by atomic force microscopy //Journal of biosciences. – 2017. – Т. 42. – С. 623-636.

ФОТО- И СОНОАКТИВИРУЕМЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ЧЕТВЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Баранов К.Н., Дададжанова А.И., Смирнова Е.С., Пестерева А.С.

Научный руководитель – д. ф.-м. н., доцент Орлова А.О.

Университет ИТМО

baranov.const@mail.ru

В последние годы исследования в области нанотехнологий и наноструктур развиваются очень стремительно. Искусственно созданные наночастицы могут иметь особый успех в биомедицинских приложениях. Например, квантовые точки (КТ) широко используются благодаря своим уникальным свойствам, таким как фотохимическая стабильность, высокий квантовый выход люминесценции. КТ используются в биомедицине в качестве меток для биологических молекул, клеток и тканей, а также для отслеживания доставки лекарств. Главным фактором, ограничивающим использование классических КТ в биомедицине, является их цитотоксичность. Хорошо изученные КТ двойных соединений, как правило, содержат высокотоксичные атомы Cd или Pb [1]. В связи с этим, особый интерес вызывают КТ тройных соединений, не содержащие атомы тяжелых металлов. Ярким примером таких КТ являются точки состава AgInS_2 . Оптические свойства полупроводниковых КТ тройных соединений удобно настраивать путём изменения их состава [2]. Кроме того, они отличаются стабильностью при длительном возбуждении относительно КТ двойных соединений, например, CdTe [3]. Для повышения квантового выхода люминесценции КТ тройных соединений может происходить наращивание оболочки ZnS [4].

Квантовые точки ZnAgInS_2 (ZAIS) являются результатом ещё одного модифицированного синтеза КТ AgInS_2 [5]. Внедрение ZnS в кристаллическую решетку AIS позволяет регулировать полосу флуоресценции (ФЛ) КТ из-за изменения ширины запрещенной зоны, а также значительно повышать квантовый выход люминесценции [6]. В связи с этим, данный вид КТ является предпочтительным для биовизуализации, например, раковых опухолей. В то же время особый интерес вызывает создание универсальных наноструктурированных материалов, которые позволят их использовать не только как флуоресцентную метку, например, для клеточной визуализации, но и как генератор активных форм кислорода (АФК), который может быть использован для фото- и сонодинамических терапий онкологических заболеваний.

Целью данной работы является исследование генерации АФК четверными КТ ZAIS под действием электромагнитного и низкочастотного ультразвукового излучений.

Четверные КТ ZAIS были синтезированы по методике [5], а затем была произведена замена стабилизатора на поверхности КТ с олеиламина на меркаптоуксусную кислоту, что обеспечило растворимость КТ в дистиллированной воде. Регистрация АФК происходила при помощи химического сенсора п-нитрозодиметиланилина (RNO). Согласно научным исследованиям, взаимодействие сенсора RNO с гидроксильным радикалом или супероксид-анионом приводит к его деструкции. Таким образом, генерация АФК может быть оценена путем регистрации оптической плотности сенсора RNO на длине волны 440 нм в присутствии КТ ZAIS.

На рисунке 1 представлены спектры поглощения КТ ZAIS, а также смеси сенсора RNO и КТ ZAIS при воздействии излучением видимого диапазона с длиной волны 405 нм и ультразвуком с частотой 20 кГц.

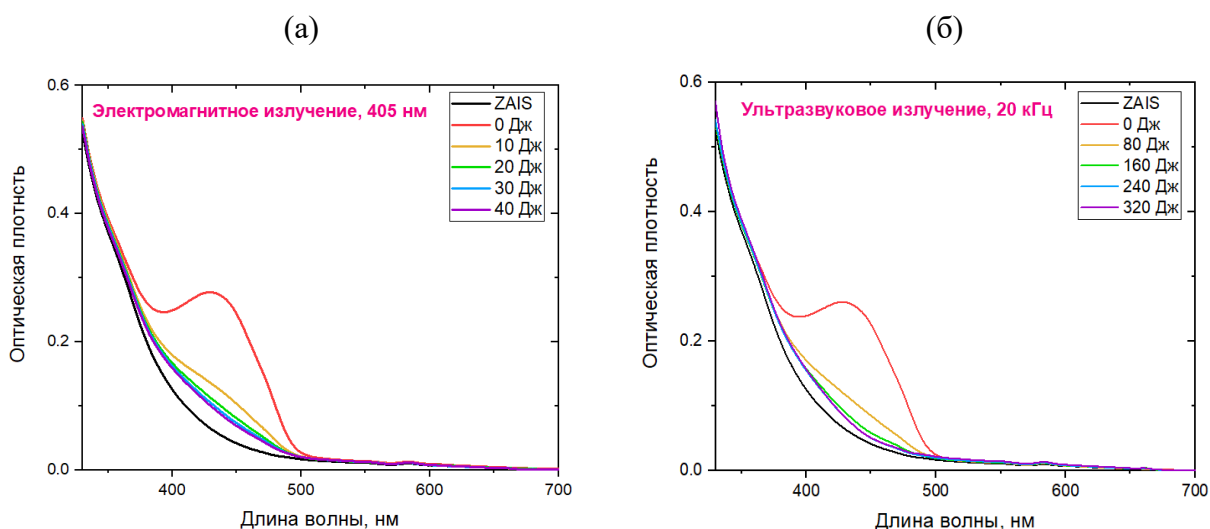


Рисунок 1 – Спектры поглощения КТ ZAIS и смеси сенсора RNO и КТ ZAIS при воздействии на смесь излучением (а) видимого диапазона (405 нм) и (б) ультразвукового диапазона (20 кГц)

Из рисунка 1 следует, что генерация активных форм кислорода происходит в обоих случаях: и при воздействии на образец электромагнитным излучением с максимальной длиной волны 405 нм, и при воздействии ультразвуковым излучением с выделенной частотой 20 кГц. Кроме того, генерация АФК при воздействии излучением видимого диапазона (см. Рис. 1а) происходит эффективнее, чем при воздействии ультразвуковым излучением (см. Рис. 1б).

Таким образом, в данной работе были сформированы и переведены в воду четверные квантовые точки ZAIS. Было показано, что синтезированные структуры способны генерировать АФК при воздействии излучением видимого диапазона и низкочастотного ультразвука. Продемонстрировано, что генерация активных форм кислорода КТ ZAIS при воздействии электромагнитным излучением с максимальной длиной волны 405 нм происходит эффективнее, чем при воздействии ультразвуковым излучением с выделенной частотой 20 кГц.

Работа выполнена при финансовой поддержке министерства науки и высшего образования России (Госзадание № 2019-1080).

1 Vázquez-González M., Carrillo-Carrion C. Analytical strategies based on quantum dots for heavy metal ions detection //Journal of biomedical optics. – 2014. – Т. 19. – №. 10. – С. 101503-101503.

2 Raevskaya A. et al. A fine size selection of brightly luminescent water-soluble Ag–In–S and Ag–In–S/ZnS quantum dots //The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Т. 121. – №. 16. – С. 9032-9042.

3 Guillemoles J. F. et al. Stability issues of Cu (In, Ga) Se₂-based solar cells //The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Т. 104. – №. 20. – С. 4849-4862.

4 Torimoto T. et al. Facile synthesis of ZnS–AgInS₂ solid solution nanoparticles for a color-adjustable luminophore //Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Т. 129. – №. 41. – С. 12388-12389

5 Gabka G. et al. A Simple Route to Alloyed Quaternary Nanocrystals Ag–In–Zn–S with Shape and Size Control //Inorganic Chemistry. – 2014. – Т. 53. – №. 10. – С. 5002-5012.

6 Hu G. et al. New Generation Cadmium-Free Quantum Dots for Biophotonics and Nanomedicine //Chemical Reviews. – 2016. – Т. 116. – №. 19. – С. 12234-12327.

ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ВЫЯВЛЕННОЕ СРЕДСТВАМИ ЛАЗЕРНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ

Бородина Л.Н., Орлова А.О., Вениаминов А.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Inborodina@itmo.ru

Введение

Люминесцентные наночастицы, такие как квантовые точки (КТ), нашли различные применения в фотонике, биовизуализации и адресной доставке лекарств. Изучение диффузионных свойств наночастиц и гибридных структур на их основе представляет особый интерес, поскольку позволяет точно измерять размеры частиц и судить об их изменениях в результате разрушения, присоединения или агрегации. В этой работе показано, что модифицированный метод восстановления флуоресценции после фотообесцвечивания, позволит определить не только коэффициент диффузии наночастиц, но и его изменение под действием лазерного излучения.

Материалы и методы

Суть метода Stripe-FRAP, основанного на методе восстановления флуоресценции после фотообесцвечивания (Fluorescence Recovery After Photobleaching, FRAP) [1], заключается в создании фотоиндуцированной пространственной неоднородности люминесценции в виде полосы с последующим анализом изменений её профиля. Распределение интенсивности вдоль координаты, перпендикулярной полосе, как правило аппроксимируется с использованием гауссовой функции. В таком случае коэффициент диффузии определяется из наклона зависимости квадрата ширины профиля от времени. Используя эту технику, можно получить сведения о гидродинамических размерах люминесцентных молекул и коллоидных частиц, свечение которых изменяется под действием света.

Результаты и обсуждение

Объектом исследования были коллоидные растворы полупроводниковых КТ CdSe/ZnS со средним диаметром 6 нм. Известно, что интенсивность их люминесценции может как увеличиваться, так и уменьшаться при лазерном облучении. В то время как эксперименты с КТ в гексане продемонстрировали только расширение фотоиндуцированной полосы (Рис. 1а), в экспериментах с КТ в карбоксиэтилакрилате помимо расширения фотоиндуцированной полосы с течением времени наблюдались две полосы по краям экспонируемой области (Рис. 1б). Соответствующие им профили интенсивности люминесценции (рис. 2), имели более сложный вид, чем обычные гауссовы.

Усложнение профиля можно объяснить предположением, что не только квантовый выход фотолюминесценции, но и коэффициент диффузии нанокристаллов изменяется под действием света. В этом случае для описания люминесцентного профиля необходимо рассмотреть распределение наночастиц как в начальной, так и в фототрансформированной форме, в чём прослеживается некоторая аналогия с эффектом дополнительных решеток в голографической релаксометрии [2].

Для аппроксимации данных была использована разница двух гауссовых функций с общим центром. Экспериментальный пример, приведённый на Рис. 1б и Рис.2, соответствует ситуации фотоиндуцированного увеличения квантового выхода люминесценции и коэффициента диффузии; другие ситуации были промоделированы в программе Mathcad.

Моделирование показало, что изменение коэффициента диффузии действительно может влиять на распределение интенсивности люминесценции и позволяет описать обнаруженные формы пространственного распределения. В частности, оно показывает, что для применения метода не необходимо обесцвечивание (изменение квантового выхода люминесценции), на котором первоначально основывался метод FRAP и которое входит в его название.

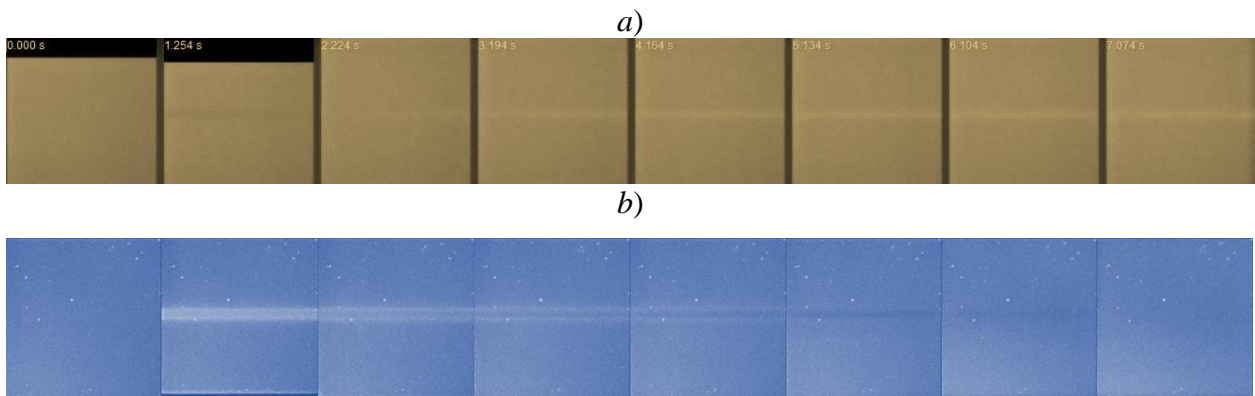


Рисунок 1 – Две серии последовательных изображений экспонированных участков растворов КТ в гексане (а) и карбоксиэтилакрилате (б)

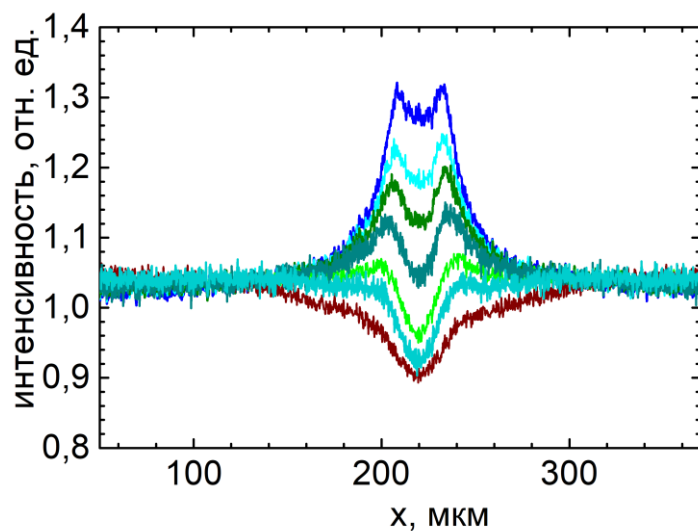


Рисунок 2 – Поперечные профили интенсивности фотолюминесценции, демонстрирующие фотоактивацию КТ с ускорением диффузии, по данным рис. 1б

Заключение

В ряде экспериментальных случаев существующая модель изучения восстановления люминесценции после фотообесцвечивания не соответствует наблюдаемой форме профиля люминесценции наночастиц. Описание таких экспериментальных данных может быть получено в предположении, что лазерное воздействие изменяет не только квантовый выход люминесценции, но и коэффициент диффузии частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, госзадание № 2019-1080, и гранта НИРМА ФТ МФ Университета ИТМО.

1 Lorén N., Hagman J., et al. Fluorescence recovery after photobleaching in material and life sciences: putting theory into practice // Quarterly reviews of biophysics. – 2015. – Т. 48 – С. 323– 387.

2 Veniaminov A.V., Bartsch E. The Shape of the Relaxation Curve in Diffusion Measurements with the Aid of Photoinduced Gratings // Optics and Spectroscopy. – 2006. –Т.101 – С. 290–298.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУР ДНК В ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Бортновский Б.А.

Aalto University, University of Helsinki, University College London
bortnovskiibogdan@gmail.com

Преимущественно известные как носители наследственной информации, молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) обладают уникальными химическими и структурными свойствами, позволяющими им быть использованными в качестве программируемого нанотехнологического материала [1]. Благодаря синтезу «снизу вверх» (“bottom up approach”), закодированные характеристики содержат информацию для управления самосборкой и иерархическим формированием более крупных биохимических комплексов по принципу комплементарности азотистых оснований с атомарной точностью в размерах от нанометров до макроскопического масштаба [2]. Описанное еще в 2012 году Зверевой и др. в работе «ДНК Как Наноматериал», применение наноструктур ДНК в качестве материала для таргетного высвобождения активных фармацевтических субстанций набирает свою популярность в зарубежных исследованиях терапии трудноподдающихся заболеваний [3].

Наиболее перспективным методом построения наноструктур ДНК является техника ДНК-оригами, основанная на взаимодействии длинного одноцепочечного «ДНК каркаса» (“scaffold DNA”) с искусственно синтезированными «штапельными нитями» (“staple strands”) короткого размера (20 – 50 азотистых оснований в длину), позволяющим осуществить конформационные изменения, задающие форму будущей наноструктуры [4]. Эта форма заранее определяется последовательностью штапельных нитей, образующих двуспиральные участки с применяемым каркасом в «точках сшивания» (“cross-linking points”), и, соответственно, один и тот же каркас может быть использован для создания большого разнообразия альтернативных структур (см. Рис. 1) [5]. Процесс фолдинга ДНК-оригами обладает большей эффективностью и робастностью, в сравнении с остальными методами, применяемыми в нанотехнологиях ДНК, за счет: (а) избытка штапельных нитей, добавляемых в реакционную систему, позволяющего добиться энтропийного преимущества с точки зрения кинетики, а также «исправления» ошибок самосборки путём вытеснения не полностью гибридных штапельных нитей ДНК более подходящими для конкретного участка, (б) внутреннего «кросс-связывания» (“cross-linking”) ДНК каркаса и (в) возможности *in silico* моделирования получаемых конструкций с использованием современных программных обеспечений (oxView, caDNAo, CanDo, NUPACK и т. д.) [6].

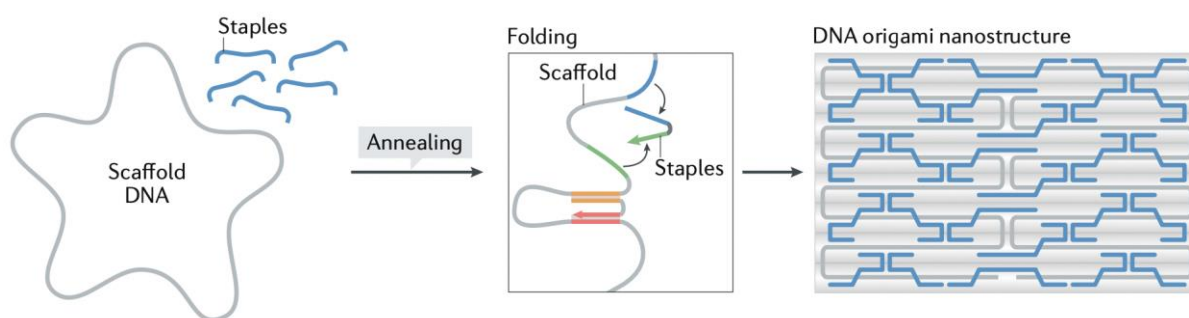


Рисунок 1 – Схематическое изображение процесса самосборки наноструктур ДНК-оригами с применением «каркаса» (“scaffold”) и «штапельных нитей» (“staples”) [2].

Уникальные свойства получаемых наноматериалов, такие как биоразлагаемость, небольшой размер, реактивность (интеркаляция, комплементарность, ковалентное связывание) и преимущественно небольшая цитотоксичность за счет биосовместимости, позволяют использование ДНК оригами в лечении онкологических заболеваний [7]. Таким

образом, структуры ДНК могут быть применены в качестве защитных контейнеров-носителей активных фармацевтических субстанций, предотвращающих взаимодействие загруженного компонента с окружающей средой, благодаря резистентности к ферментной деградации, способности эффективно преодолению биологических барьеров через энергозависимые эндоцитарные пути и пассивной аккумуляции в раковых образованиях [8].

Одной из таких работ является динамический нано-робот, разработанный С. Дугласом и др., который представляет собой оригами ДНК с аптамерной «замковой» системой дцДНК, позволяющей выброс терапевтических антител при наличии специфического антигенного «ключа» [9]. Группа С. Ли представила модифицированную версию данного робота в условиях *in vivo*. Собранный наноматериал содержал инкапсулированные молекулы тромбина с аналогичной аптамерной системой таким образом, чтобы конструкция могла раскрыться при взаимодействии с белками пролиферирующих клеток сосудов опухоли. В результате такого выброса тромбин инициировал свертывание крови в месте новообразования, приводящее к его некрозу [10]. Исследователи также представили оригами-ДНК, содержащее комбинации молекул доксорубина с линейными генами-супрессорами опухоли TP53 и молекул доксорубина с малыми интерферирующими молекулами рибонуклеиновой кислоты (РНК), совмещающие эффект направленной химиотерапии и нокдауна мутировавших генов, отвечающих за пролиферацию клеток опухоли [11]. Вдобавок, Л. Сонг и др. удалось загрузить собранную нано-конструкцию молекулами доксорубина, фотонными наностежками золота (AuNRs) и опухлеспецифическим аптамером MUC-1, что позволило обойти опухолевую устойчивость к химиотерапии с максимальной эффективностью. Присутствие дополнительных аптамеров обеспечивает повышенную интернализацию цитостатика и AuNRs, позволяющих достижения синергии химиотерапевтического и фототермического эффектов при лазерном облучении в ближней инфракрасной области. Повышение температуры в месте онкологического образования в результате облучения, в свою очередь, провоцирует ингибирование белков, отвечающих за множественную лекарственную устойчивость, что позволяет добиться наибольшего воздействия вводимого препарата [12].

В заключение стоит отметить, что наноматериалы ДНК имеют огромный потенциал быть использованными в качестве инструмента биомолекулярного воздействия на зачастую неизлечимые заболевания. Однако несмотря на доказанную терапевтическую эффективность в борьбе с онкологическими заболеваниями, важнейшие аспекты безопасности применения данных материалов до сих пор остаются неизученными.

- 1 Bathe M., Rothemund P.W.K. DNA Nanotechnology: A foundation for Programmable Nanoscale Materials // MRS Bulletin. – 2017. – V. 42. – P. 882–888.
- 2 Dey S., Fan C., Gothelf K.V. [et al.] DNA origami // Nat Rev Methods Primers. – 2017. – V. 1. – P. 13.
- 3 Зверева М.Э., Малявко А.Н., Донцова О.А. ДНК как наноматериал // Высокомолекулярные соединения. – 2012. – Т. 54 (№ 7). – С. 1106.
- 4 Simmel F.C. DNA origami – art, science, and engineering // Frontiers in Life Science. – 2012. – V. 6. – P. 3-9.
- 5 Shih W.M., Lin C. Knitting complex weaves with DNA origami // Current Opinion in Structural Biology. – 2010. – V. 20. – P. 276-282.
- 6 Wei B., Dai M., Yin P. Complex shapes self-assembled from single-stranded DNA tiles // Nature. – 2012. – V. 30. – P. 623-626.
- 7 Zhang Q., Jiang Q., Li N., [et al.] DNA origami as an *in vivo* drug delivery vehicle for cancer therapy // ACS Nano. – 2014. – V. 8. – P. 6633-6643.
- 8 Liang L., Li J., Li Q., [et al.] Single-particle tracking and modulation of cell entry pathways of a tetrahedral DNA nanostructure in live cells // Angew Chem Int Ed Engl. – 2014. – V. 53. – P. 7745-7750.
- 9 Douglas S.M., Bachelet I., Church G.M. A logic-gated nanorobot for targeted transport of molecular payloads // Science. – 2012. – V. 335. – P. 831-834.

- 10 Li S., Jiang Q., Liu S., [et al.] A DNA nanorobot functions as a cancer therapeutic in response to a molecular trigger in vivo // *Nat Biotechnol.* – 2018. – V. 36. – P. 258-264.
- 11 Liu J., Song L., Liu S., [et al.] A Tailored DNA Nanoplatfrom for Synergistic RNAi-/Chemotherapy of Multidrug-Resistant Tumors // *Angew Chem Int Ed Engl.* – 2018. – V. 57. – P. 15486-15490.
- 12 Song L., Qiao J., Jianbing L., [et al.] DNA Origami/Gold Nanorods Hybrid Nanostructures for the Circumvention of Drug Resistance // *Nanoscale.* – 2017. – V. 9. – P. 7750.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ГИДРОКСИАПАТИТА НА НАНОЧАСТИЦАХ ХИТОЗАНА

Брусевич А., Краснова В.Ф.

Научный руководитель – к.х.н, доцент Уласевич С.А.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»
brussevich@infochemistry.ru

Создание композитов на основе гидроксиапатита (ГА) и органических полимеров может быть использовано в разработке биоматериалов. Согласно предыдущим исследованиям, из-за своего химического сходства с натуральной костью этот продукт может улучшить биологическую активность и способность к регенерации костей [1]. Наночастицы хитозана были получены методом иотропного гелеобразования между хитозаном и трифосфатом натрия. Для улучшения биологической активности наночастиц хитозана был использован влажный химический метод для нанесения гидроксиапатита (ГА) на поверхность наночастиц. [2]

На рис. 1, а-f, показаны фотографии сканирующей электронной микроскопии поверхности образцов наночастиц хитозана и композитных материалов с различным содержанием веществ. Микрофотографии показывают, что с изменением количества ГА шероховатость поверхности композитов изменяется.

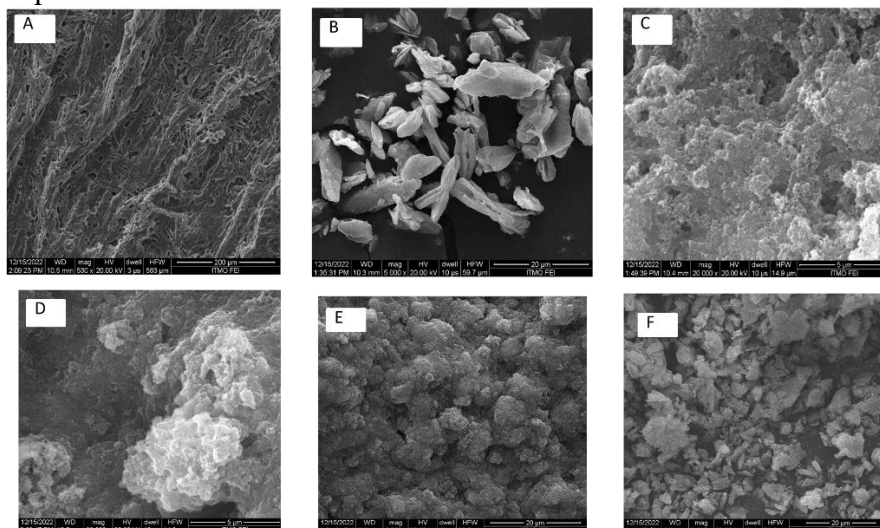


Рис. 1 – Сканирующие электронные микрофотографии (СЭМ) наночастиц
А- Хитозан, В- наночастицы хитозана, С- хитозан + ГА, D- хитозан + ГА,
Е-хитозан + ГА, F- хитозан + ГА + CaCl₂

На рис. 2 а–d были использованы для определения рельефа поверхности и иллюстрации поверхностных свойств хитозана / ГА в уксусной кислоте и хитозана/ ГА в растворе CaCl₂. На рисунках показаны диспергированные наночастицы в полимерной матрице.

Кристаллическая структура и фаза, присутствующие в полученных порошках, были проанализированы с помощью рентгеновской дифракции. На рис. 3 показана рентгенограмма образцов нанокompозита хитозана / ГА в уксусной кислоте и хитозана/ ГА в растворе CaCl₂.

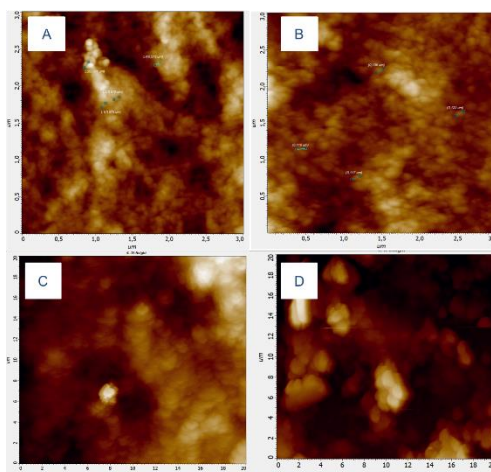


Рис. 2 – Атомно-силовые микрофотографии наночастиц хитозана А- наночастицы хитозана В- наночастицы хитозана +CaCl₂ С- хитозан + ГА D- хитозан + ГА + CaCl₂

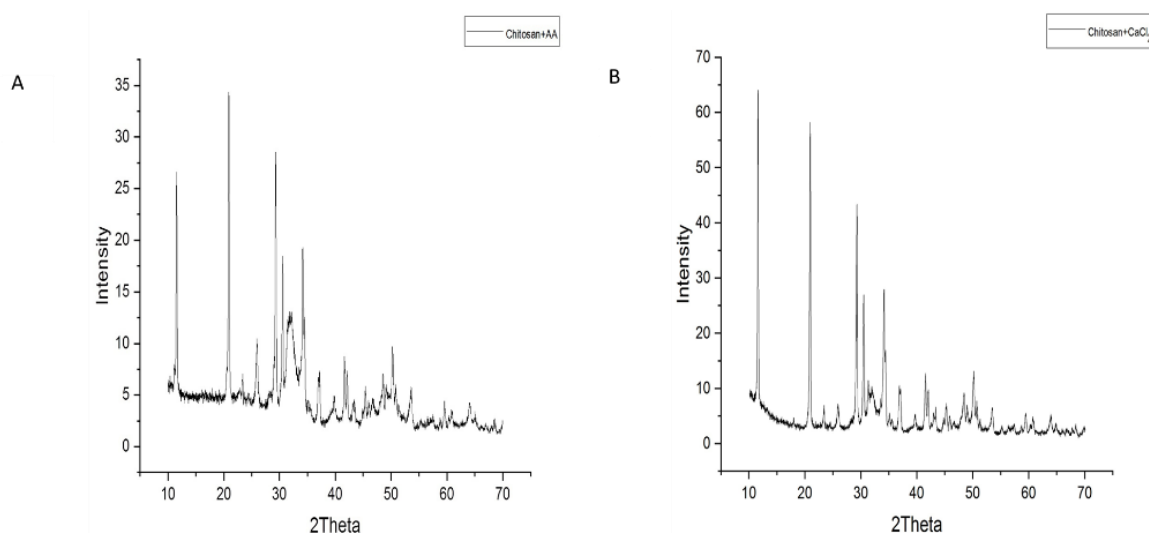


Рис. 3 – Рентгенограммы полученных порошков А- хитозан + ГА В- хитозан + ГА + CaCl₂

Фазовый состав нанокompозита оценивали с помощью рентгенофазового анализа. Топографию поверхности, шероховатость и морфологию образцов наблюдали с помощью атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Результаты определения характеристик подтвердили однородность, взаимодействие и интеграцию между гидроксиапатита и хитозановой матрицей. Было указано, что композитные образцы состоят из однородных скоплений размером около 100–180 нм.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательского проекта РФФ № 19-79-10244.

1. Cengiz B. et al. Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – Т. 322. – №. 1-3. – С. 29-33.
2. Tamer T. M. et al. Functionalization of chitosan with poly aromatic hydroxyl molecules for improving its antibacterial and antioxidant properties: practical and theoretical studies //International Journal of Biological Macromolecules. – 2023. – Т. 234. – С. 123687.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОМЕТРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ОПТИЧЕСКОГО ШТАРК-ЭФФЕКТА

Гапелюк А.В.

Научный руководитель – доцент, кандидат физико-математических наук Иванов А.В.

Университет ИТМО

gapelyuk1@gmail.com

В настоящее время особый интерес представляет изучение свойств макроскопических объектов, находящихся в квантовом состоянии, т.е. в основной колебательной моде. Для достижения такого состояния требуется уменьшить кинетическую энергию таких объектов посредством понижения температуры до критических значений. Для решения данной задачи активно развиваются оптические методы охлаждения, реализацией которых занимается набирающая популярность область физики – оптомеханика [1]. Наиболее удобна для охлаждения система, которая представляет из себя нанообъект, левитирующий в поле радиочастотной ловушки в вакууме. Более того, такая оптомеханическая система может быть использована для создания различных сверхчувствительных сенсоров слабых масс и полей, а также акселерометров и гравиметров, что предаёт дополнительную практическую актуальность таких оптомеханических систем [2, 3]. В настоящее время минимальная трансляционная температура левитирующей наночастицы в указанной системе достигает значения одного милликельвина [4]. Однако дальнейшему трансляционному охлаждению препятствует испускание ИК фотонов вследствие наличия у частицы внутренней температуры. Таким образом, для достижения более низких трансляционных температур появляется новая задача, связанная с необходимостью внутреннего охлаждения наночастицы.

Для охлаждения полупроводниковых частиц стандартные оптические методы антистоксовой флуоресценции неэффективны, поэтому в данной работе моделировалось охлаждение методом динамического штарковского сдвига под действием электромагнитного поля. Принцип данного метода заключается в расщеплении нижнего уровня зоны проводимости и верхнего уровня валентной зоны под действием высокоинтенсивного излучения (Рисунок 1). Между расщепленными уровнями возникают рабиевские осцилляции электронной плотности, что приводит к перестройке не только уровней энергий, но и к фононным состояниям, что приводит к возникновению фотоиндуцированных вибронных состояний [5].

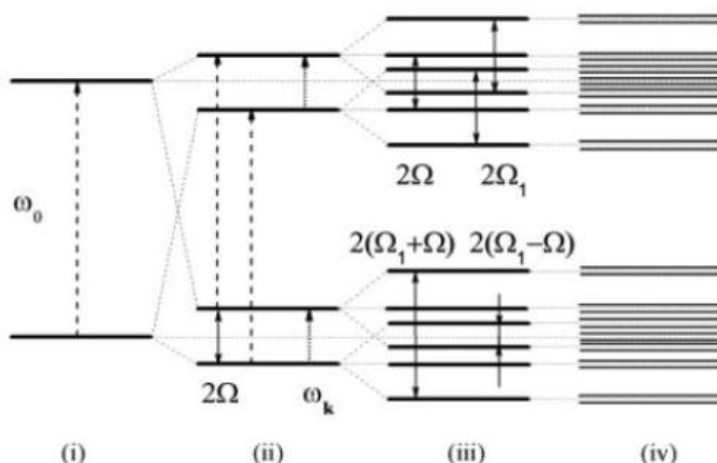


Рисунок 1 – Формирование дважды одетых состояний в двухуровневой диссипативной системе: (i) голые состояния с электромагнитным полем частоты ω_0 (пунктирные стрелки); (ii) одетые состояния с фононной модой частоты ω_k (пунктирные стрелки); (iii) дважды одетые состояния в первом порядке электронно-колебательного взаимодействия; (iv) дважды одетые состояния во втором порядке электронно-колебательного взаимодействия [5]

Ширина расщепления уровней зависит от интенсивности падающего излучения:

$$\Omega_0 = \frac{\mu_{21} E_0}{\hbar}, E_0 = \sqrt{8\pi \frac{j}{c\sqrt{\varepsilon_t}}} \quad (1)$$

где μ_{21} – матричный элемент оператора дипольного момента между уровнями, E_0 – напряженность поля, \hbar – постоянная планка, j – интенсивность падающего излучения, c – скорость света, ε_t – высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

Таким образом возможно подобрать параметры падающего электромагнитного излучения так, чтобы энергия поглощённого кванта света была меньше, чем испускаемого. При этом энергия, которая добавляется при испускании, переходит из фононного резервуара, что приводит к охлаждению кристаллической решётки. Однако стоит учитывать и процессы, влияющие на выработку тепла в системе, такие как: двухфотонное поглощение, внутризонные или межподзонные переходы, оже-релаксация, поглощение излучения дефектами и примесями, а также ИК-излучение стенками вакуумной камеры.

В работе исследовалось охлаждение сферической наночастицы диаметром 70 нм и квантовой точки диаметром 4 нм селенида кадмия (CdSe), левитирующих в вакууме в поле радиочастотной ловушки, описанным методом. В ходе моделирования удалось получить температурные зависимости от времени, представленные на рисунке 2. Наночастицу удалось охладить до 50 К за 1 мс (Рисунок 2(А)), тогда как квантовую точку – до критически низких температур за 50 мкс (Рисунок 2(Б)). Однако стоит учитывать, что при повышении концентрации дефектов в квантовой точке, время, требуемое для охлаждения, растёт, пока и вовсе процесс станет неэффективным.

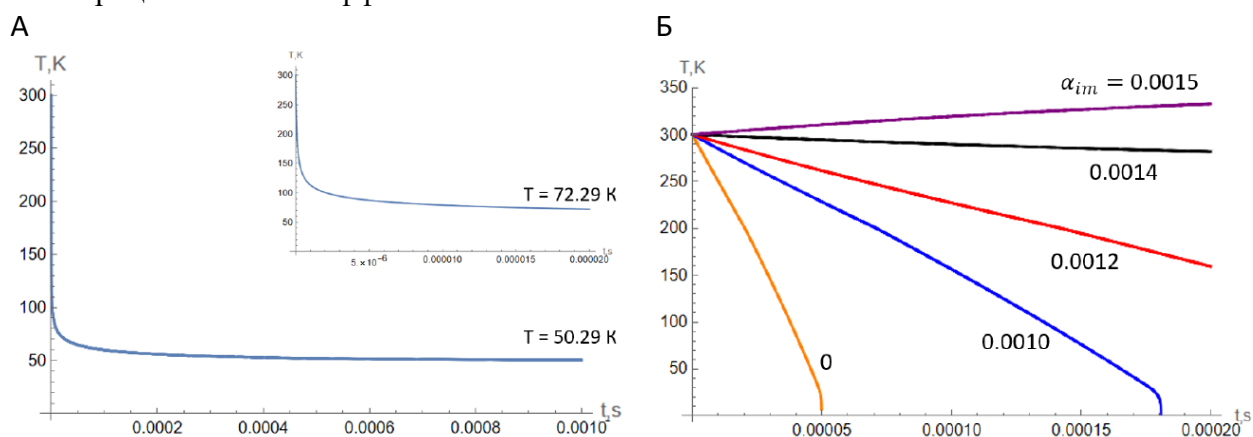


Рисунок 2 – Температурная зависимость от времени для (А) наночастицы CdSe диаметром 70 нм (с выделенной зависимостью для первых 20 мкс) и (Б) квантовой точки CdSe диаметром 4 нм для различных коэффициентов поглощения примесями и дефектами.

1. Bhattacharya M., Vamivakas A. N., Barker P. Levitated optomechanics: introduction //JOSA B. – 2017. – Т. 34. – №. 6. – С. LO1-LO2..

2. Teufel J. D. et al. Dynamical backaction of microwave fields on a nanomechanical oscillator //Physical review letters. – 2008. – Т. 101. – №. 19. – С. 197203

3. Jensen K., Kim K., Zettl A. An atomic-resolution nanomechanical mass sensor //Nature nanotechnology. – 2008. – Т. 3. – №. 9. – С. 533-537.

4. Offenber D. et al. Translational cooling and storage of protonated proteins in an ion trap at subkelvin temperatures //Physical Review A. – 2008. – Т. 78. – №. 6. – С. 061401.

5. Ivanov A. Energy transfer controlled by dynamical Stark shift in two-level dissipative systems //JOSA B. – 2018. – Т. 35. – №. 1. – С. 20-29.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИОМАРКЕРА ТРИМЕТИЛАМИН-Н-ОКСИДА С МОЛЕКУЛАМИ-ЛИНКЕРАМИ.

Дармороз Д.Д., Москаленко И.В., Карамышева С.П., Пивень А.О.

Научный руководитель – к. ф.-м.н., Орлова Т.

Университет ИТМО

darmoroz@infochemistry.ru

Значительная часть летальных исходов в России (порядка 47%) вызвана заболеваниями сердечно-сосудистой системы. Главной проблемой детектирования таких заболеваний является способность их биомаркеров не поглощать и не излучать в видимом диапазоне. Одним из ярких примеров таких “немых” биомаркеров является триметиламин-Н-оксид (ТМАО). Оптически или химически его невозможно определить, поэтому возникает большая сложность детектирования практически всеми доступными методами. Для того, чтобы решить этот вопрос нужна легкодоступная скрининговая система.

Подбор молекул-линкеров к ТМАО, ресурсозатратная процедура, поэтому проверку их взаимодействия было решено анализировать по теории функционала плотности (DFT). Для выполнения квантовомеханических расчетов использовалось программное обеспечение ORCA 5.03. Исходные геометрии молекул были построены с учетом соблюдения валентностей атомов и предоптимизированы с использованием силовых полей молекулярной механики. Расчеты проводили с использованием функционала B3LYP D3 и базис сета def2-TZVP, приближение RIJCOSX.

Были оптимизированы структуры первоначальных соединений ТМАО и предполагаемых молекул-линкеров, таких как соединения пиразолино-изоксазолов, арилгидразонов кросс-сопряженных енинонов, барбитуровая, тиобарбитуровая, циануровая кислоты, глицин, порфирины и их комплексы с биомаркером, с дальнейшим расчетом энергии Гиббса. Стоит отметить, что подбор молекул производился с учетом наличия активных сайтов для взаимодействия с квантовыми точками (КТ) AgInS₂ с ZnS оболочкой, нанесенными на кремниевую подложку сенсора. Также были рассчитаны УФ спектры их поглощения. Все вышеописанные расчеты были проанализированы и соотнесены с экспериментальными данными.

Исходя из квантовомеханических расчетов, можно сделать вывод, что самопроизвольная и наиболее термодинамически выгодная реакция ТМАО и КТ AgInS₂ происходит именно с порфирином, модифицированным цинком.

НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Дубовиченко М.В.

Научный руководитель – к.х.н, Колпащиков Дмитрий Михайлович

Университет ИТМО

dubovichenko@scamt-itmo.ru

В настоящее время нуклеиновые кислоты ассоциируются с молекулой, которая участвует в важнейших процессах жизнедеятельности у живых организмов. Тем не менее, они же являются перспективным материалом для разработки функциональных наноструктур, которые имеют множество потенциальных областей применения. В современных исследованиях, посвященных биологии и химии, полимерные цепи ДНК не редко изучаются в качестве инструментов, способных выполнять различные практические функции: терапия (малые интерферирующие РНК, антисмысловые ДНК, ДНКзимы), распознавание специфических молекул (аптамеры), роль структурной основы наночастиц для доставляющих лекарств (ДНК-скаффолды), программируемость (ДНК-роботы) [1][2].

Терапевтические нуклеиновые кислоты (ТНК) широко используются в исследованиях, как потенциальные лекарства для лечения генетических и вирусных заболеваний путем подавления генов, опосредованного расщеплением РНК этих самых генов. Однако, для эффективного нокдауна далеко не все участки РНК доступны для связывания. В целях поиска участков РНК, подходящих для связывания, используются специальные компьютерные программы. Но поскольку структура РНК динамичная, то даже с использованием программ крайне сложно предсказать её настоящую форму [3]. Также, чаще всего, лекарства на основе ТНК действуют как в больных, так в здоровых клетках организма[4].

В настоящей работе задачей стояло повысить сродство лекарства к РНК, а также сделать его рабочим только в определенных условиях. Для решения этой задачи мы провели исследование модификаций структур ТНК на основе ДНКзимов (Дз) (Рис. 1А). Мы разработали три следующие варианта наноструктур: бивалентный Дз, который имеет повышенный терапевтический эффект (Рис. 1Б); маркер-активируемый Дз, способный работать только в присутствии маркеров раковой ткани (Рис. 1В); маркер-активируемая ДНК-конструкция, по принципу действия аналогичная предыдущему пример, но имеющая повышенное сродство к РНК за счет структурных модификаций (Рис. 1Г).

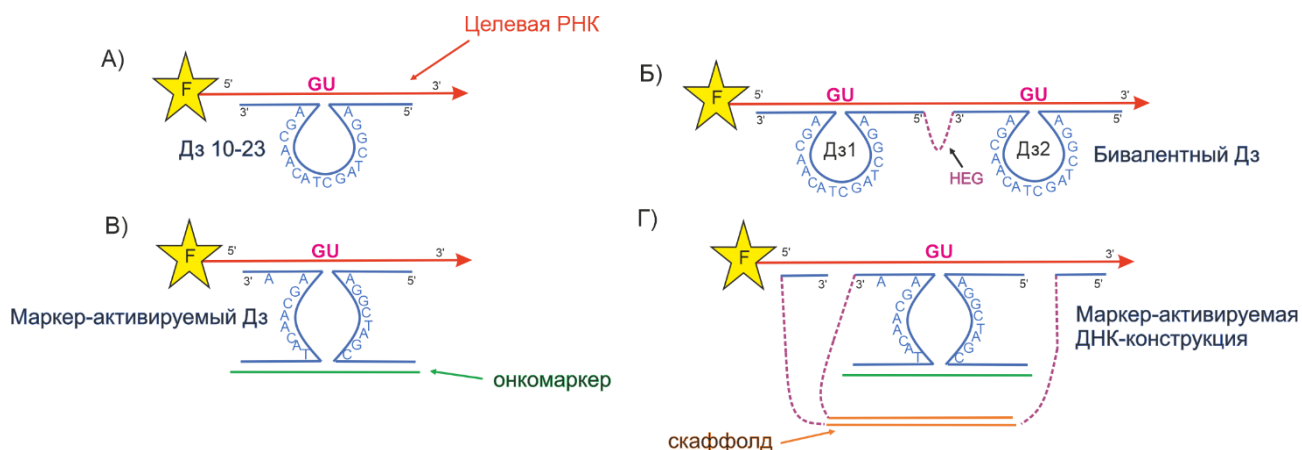


Рисунок 1. Дизайны наноструктур на основе ДНКзимов (Дз): А – «классический» Дз 10-23; Б – Биалентный Дз; В – Маркер-активируемый Дз (наличие онкомаркера необходимо для активации Дз); Г – Маркер-активируемая ДНК-конструкция (скаффолд – структурная модификация с дополнительными РНК=связывающими доменами); Буква F на целевой РНК обозначает флюорофор.

В результате проведенных экспериментальных работ мы обнаружили, что использование бивалентного Дз (Рис. 1Б), в основе которого лежат два Дз, связанных в одной наноструктуре, в 4 раза увеличивает эффективность расщепления фрагмента сложно структурированной РНК гена *strA* (с 2 нМ/ч до 8 нМ/ч). Также мы установили, что использование маркер-активируемого Дз обеспечивает расщепление фрагмента РНК гена *DAD1* только в присутствии онкомаркера. При этом, когда мы добавили модификацию структуры маркер-активируемого Дз с добавлением дополнительных РНК-связывающих доменов (Рис. 1Г), то с увеличением сродства к РНК *DAD-1*, также наблюдалось увеличение эффективности её расщепления до 6 раз (с 1 нМ/ч до 6 нМ/ч).

В результате проделанных работ мы установили, что наш подход модификации наноструктур на основе терапевтических ДНКзимов является перспективным в выполнении задач по повышению эффективности и добавлению селективности действия. Одним из перспективных продолжений этой работы мы видим совмещение бивалентных и маркер-активируемых конструкций в одной наноструктуре. Также в скором времени планируется тестирование обоих вариантов конструкций в клеточных условиях.

1. Zhou W., Ding J., Liu J. Theranostic DNAzymes. // *Theranostics*. 2017. Vol. 7, № 4.
2. Palomino-vizcaino G., Alvarez-salas L.M. Therapeutic Oligonucleotides Against Cancer : Recent Approaches and New Perspectives // *Nucleic Acid Nanotheranostics*. Elsevier Inc., 2019. P. 1–26.
3. Levin A.A. Treating Disease at the RNA Level with Oligonucleotides // *N. Engl. J. Med.* 2019. Vol. 380, № 1. P. 57–70.
4. Nedorezova D.D. et al. Specificity of oligonucleotide gene therapy (OGT) agents // *Theranostics*. 2022. Vol. 12, № 16. P. 7132–7157.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ С АНТИСТОКСОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Душина А.О.^{1,2}, Демина П.А.^{2,3}, Хайдуков Е.В.^{2,3}, Генералова А.Н.^{1,2,3}

Научный руководитель – д.х.н., профессор Генералова А.Н.

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук

³ Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук
dushina02@gmail.com

В связи с ростом устойчивости бактерий к антибиотикам классические методы лечения становятся менее эффективными, поэтому поиск новых подходов, позволяющих преодолеть резистентность к традиционным противомикробным препаратам, приобретает первостепенное значение.

Большой интерес вызывают фотолуминесцентные наночастицы с антистоксовой флуоресценцией (НАФ), т.к. они могут стать наноплатформой для создания противомикробных препаратов. НАФ представляют собой нанокристаллы NaYF_4 , легированные ионами редкоземельных элементов Yb^{3+} , Er^{3+} или Tm^{3+} , способные преобразовывать свет ближней ИК области в УФ и видимое излучение благодаря способности к ап-конверсии [1] (см. Рис. 1а, б). Для достижения противомикробного эффекта предлагается объединить свойства НАФ с аФДТ [2] за счет использования флуоресцентных красителей (бенгальский красный, метиленовый синий) и наночастиц серебра в качестве фотосенсибилизаторов [3, 4], а также создать покрытие из термочувствительного полимера, способного сжиматься при нагревании, для управления температурно-зависимым высвобождением красителей.

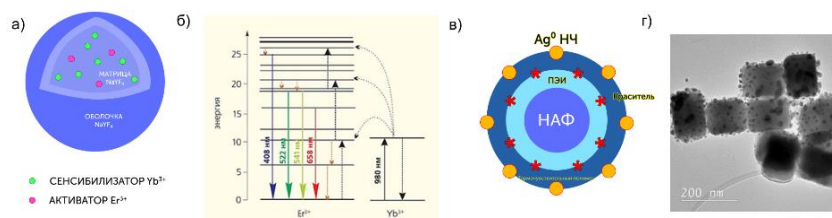


Рисунок 1 – Наночастицы с антистоксовой флуоресценцией (НАФ): а) строение НАФ; б) диаграмма энергетических уровней, объясняющая механизм ап-конверсии в кристаллах $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$ при возбуждении источником с длиной волны 980 нм; в) схема получаемых наноконструкций г) ПЭМ-изображение НАФ с наночастицами серебра на поверхности

Особенность НАФ заключается в их получении в органических растворителях, поэтому необходимо разработать способы модификации, позволяющие получать биосовместимые, гидрофилизированные формы НАФ. Также необходимо проводить биофункционализацию НАФ, которая и будет определять их применение в биомедицинских исследованиях.

Дизайн процесса получения мультифункциональных структур на основе наночастиц с антистоксовой флуоресценции, обладающих термочувствительными и противомикробными свойствами, был основан на нескольких стадиях (См. Рис. 1в): 1. гидрофилизация поверхности; 2. биофункционализация; 3. включение красителя; 4. декорирование наночастицами серебра.

В данной работе модификация поверхности проводилась методом послойного осаждения (англ. Layer-by-Layer). Гидрофилизацию поверхности НАФ проводили путем

адсорбции полимеров на поверхности НАФ без удаления стабилизатора (олеиновой кислоты) и переводом в водную среду с последующим испарением растворителя. Была получена водная дисперсия НАФ, модифицированных полиэтиленмином. Далее для наноструктур, предполагающих включение метиленового синего, проводилось создание еще одного покрытия из сополимера малеинового ангидрида и полиакриловой кислоты, которое способствует лучшей адсорбции красителя на поверхность за счет противоположных зарядов.

Для биофункционализации НАФ был использован термочувствительный полимер поли (N – винилкапролактама) (ПВК) с нижней критической температурой растворения (НКТР) в диапазоне физиологических температур (НКТР~32°C), что дает возможность использования в биологических объектах. Далее проводилось включение красителей (бенгальский красный, метиленовый синий) с противомикробной активностью в модифицированную поверхность наночастиц, а также декорирование поверхности наночастицами серебра, полученными боргидридным методом (См. Рис. 1г).

Для исследования высвобождения красителя за счет термочувствительных свойств ПВК проводилось нагревание водной дисперсии гибридных наноструктур при температуре 40°C в течение 40 минут. Были получены спектры поглощения красителей в надосадочной жидкости до и после нагревания дисперсии НАФ. Наноконструкции, декорированные наночастицами серебра, показали значительное увеличение высвобождения красителей по сравнению с образцами без наночастиц серебра на поверхности.

Проведено исследование оптических свойств красителей с наночастицами серебра при облучении лазером на 365 нм (бенгальский красный) и 660 нм (метиленовый синий). Обнаружено, что наночастицы серебра предохраняют красители от фотодеградациии. Также отработана методика определения радикалов в системе с использованием 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила. При облучении лазером (365 нм) образовывался комплекс бенгальского красного и наночастиц серебра за счет формирования координационной связи между гидроксильными группами красителя и атомами серебра, что приводит к обмену энергией. Было определено, что при облучении красным лазером раствора метиленового синего более 3 минут образовывались радикалы, которые можно использовать в фотодинамической терапии.

В результате данной работы был разработан подход к модификации наночастиц с антистоксовой флуоресценцией, позволяющий получать водные коллоидно-стабильные органо-неорганические наноструктуры с покрытием из термочувствительного полимера, наполненные красителями с антимикробными свойствами и декорированные наночастицами серебра. Показано, что наличие термочувствительного покрытия и наночастиц серебра в составе наноструктур, позволяет управлять температурно-зависимым высвобождением красителей, таких как бенгальский красный и метиленовый синий. Продемонстрировано, что наночастицы серебра и изучаемые красители образуют комплексы, которые предохраняют от фотодеградациии бенгальский красный при облучении лазером на длине волны 365 нм и метиленовый синий - на длине 660 нм. На примере изучения метиленового синего продемонстрирована релевантность методики определения свободных радикалов с использованием 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила.

1 Generalova A. N., Chichkov B. N., Khaydukov E. V. Multicomponent nanocrystals with anti-Stokes luminescence as contrast agents for modern imaging techniques // *Advances in colloid and interface science.* – 2017. – V. 245. – P. 1-19.

2 Tian G. et al. Red-Emitting upconverting nanoparticles for photodynamic therapy in cancer cells under near-infrared excitation // *Small.* – 2013. – V. 9. – №. 11. – P. 1929-1938.

3 Demartis S. et al. Nanotechnology-based rose Bengal: A broad-spectrum biomedical tool // *Dyes and Pigments.* – 2021. – V. 188. – P. 109236.

4 Souza R. C. et al. Comparison of the photodynamic fungicidal efficacy of methylene blue, toluidine blue, malachite green and low-power laser irradiation alone against *Candida albicans* // *Lasers in medical science.* – 2010. – C. 25. – P. 385-389.

ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ПЕЧАТЬ В ЕДИНИЧНЫХ КРИСТАЛЛАХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ.

Жесткий Н.А.¹, Ефимова А.С.¹

Научный руководитель – д. ф-м. н., Миличко В.А.^{1,2}

¹ Федеральное Государственное Автономное Образовательное Учреждение Высшего
Образования "Национальный Исследовательский Университет ИТМО"

² Institut Jean Lamour, Universite de Lorraine

nikolaj.zhestkij@metalab.ifmo.ru

Лазерная печать является перспективной технологией для микро- и наноразмерной обработки материалов. Будучи примененной к металл-органическим каркасам (МОК), она становится мощным инструментом для создания различных сенсоров и устройств хранения данных [1,2]. В данной работе рассмотрены методы фемтосекундной печати черно-белых и цветных изображений внутри единичных кристаллов МОК.

Нанесение паттернов в черно белом режиме основано на создании дефектов в объеме материала, вызванных единичными лазерными импульсами высокой интенсивности. Энергии в импульсе, в данном случае, достаточно для создания локального дефекта, а фемтосекундная длительность предохраняет материал от нежелательного перегрева и сопутствующих термических повреждений. Сочетание данных факторов, вкупе с высокой прозрачностью кристаллов, позволяет достигать разрешения до ≈ 1 мкм, а также делает возможным печать, как на поверхности кристалла, так и в его объеме.

Многоцветная печать реализуется через высокий нелинейный отклик МОК (генерацию второй гармоники). Процесс экспонирования «цветного пикселя» основан на поглощении кристаллом его собственной второй гармоники. Благодаря высокому дипольному моменту элементарной ячейки, интенсивности преобразованного излучения достаточно для создания локального дефекта в точке фокусировки. Полученный локальный дефект характеризуется субволновым размером и объемом, что приводит к рассеянию света определенного спектрального диапазона (цвета). Более того, свет, рассеянный от такого дефекта, находится в сильной спектральной корреляции с создавшим его излучением второй гармоники. Так, пиксель от лазерной накачки с длиной волны 1150 нм (т.е. сигнал SHG при 575 нм) является оранжевым, от 1060 нм (SHG = 530 нм) – зеленым, а от 875 нм (SHG = 437,5 нм) – фиолетовым.

1 Zhang Y, Su Y, Zhao Y, Wang Z, Wang C. Two-Photon 3D Printing in Metal-Organic Framework Single Crystals. *Small*. 2022.

2 Ameloot R, Roeffaers MB, De Cremer G, Vermoortele F, Hofkens J, Sels BF, De Vos DE. Metal-organic framework single crystals as photoactive matrices for the generation of metallic microstructures. *Adv Mater*. 2011.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ВОССОЗДАНИЕ СТРУКТУРНОЙ ОКРАСКИ КРЫЛА БАБОЧКИ МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ И ЛИТОГРАФИИ

Жуков М.В. к.т.н., м.н.с.

Институт аналитического приборостроения Российской академии наук
cloudjyk@yandex.ru

В последнее время большое распространение в области нанотехнологий получил подход к созданию технологических устройств, при котором основная идея и структурные элементы заимствуются из живой природы. Действительно, природа вокруг нас имеет весьма сложные высокоорганизованные структуры, обладающие интересными свойствами, например, фотонные кристаллы (опал, крылья насекомых) [1], супергидрофобность («эффект лотоса», розы) [2], и т.п. Задачами по изучению и воссозданию подобных структур занимается дисциплина биомиметика. Основной проблемой в биомиметике является достижение достаточной точности для изучения и копирования природных структур малого размера, для решения которой хорошо подходят методы атомно-силового микроскопии (АСМ) и различные виды литографии. Преимущество метода АСМ заключается в том, что он позволяет не только комплексно изучать, но и создавать структуры с микро- и нанометровой точностью на объектах как живой, так и неживой природы.

Основной целью работы является детальное изучение и воссоздание морфологии поверхности крыла бабочки методами атомно-силового микроскопии и литографии. Крыло бабочки состоит из чешуек сложной формы, поверхность которых, по сути, представляет собой фотонный кристалл [3]. Каждая чешуйка имеет набор скрещенных микро- и наноразмерных периодических решеток, которые переотражают падающий свет только на определенной длине волны, поглощая все другие длины оптических волн в своей структуре [4]. Данная конфигурация позволяет добиться так называемой "структурной окраски", которая имеет свои преимущества перед привычной пигментной окраской (не выцветает со временем, имеет лучшую адгезию, защиту от механического и атмосферного воздействия, влаги и т.п.).

Исследования проводились на сканирующем зондовом микроскопе NanoTutor (НТ-СПб, Россия) и оптической системе Optem. Изучение морфологии крыла проводились в полуконтактном режиме АСМ для снижения инвазивности воздействия зонда на структуры. Частота колебаний зондового пьезодатчика составляла около ~9 кГц. В качестве объектов исследования выступали высушенные крылья бабочки и гладкие поликарбонатные подложки для литографии. Была подобрана оптимальная форма зонда для литографии (при диаметре W проволоки около 100 мкм радиус закругления вершины зонда ~50-100 нм, высота конуса зонда ~100-200 мкм) и параметры СЗЛ для поликарбоната (скорость литографии, разрешение, задержка в точке, сила прижима). Размер области для литографии варьировался от 10 до 30 мкм.

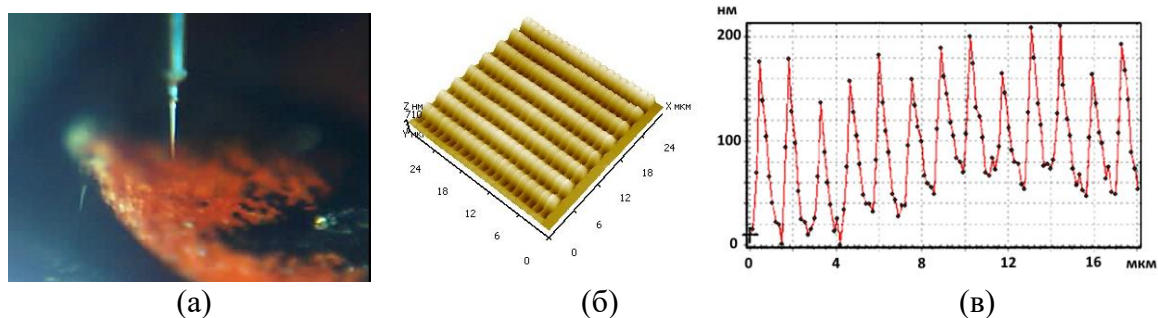


Рисунок 1. Оптическое изображение АСМ зонда и поверхности крыла бабочки (а), 3D-изображение воссозданной поверхности крыла бабочки методом динамической атомно-силового литографии (б), продольное сечение структуры решетки на поверхности крыла бабочки (в).

В работе были изучены зоны крыла бабочки красного, синего, желтого и черного цветов. Изучены периоды решеток, созданы графические шаблоны и проведена динамическая атомно-силовая литография всех зон на поликарбонате (рис. 1). Проведено сравнение цветовых характеристик, полученных нано- и микроструктур в оптический микроскоп.

Полученные данные были изучены с использованием встроенного программного обеспечения прибора и в открытом программном пакете gwyddion. Изучены геометрические параметры решеток (период, толщина и глубина борозд, и т.п.), изучены гистограммы распределения высот, шероховатости, проведен общий анализ топологии поверхности и изучены возможные артефакты изображения при работе в полуконтактном режиме АСМ и динамической атомно-силовой литографии.

Таким образом, в работе изучена и воспроизведена геометрия фотонного кристалла на поверхности крыла бабочки, придающая ей структурную окраску для разных цветовых зон. Подобраны оптимальные параметры сканирующей зондовой литографии и формы зонда для создания данных структур. Проведено исследование объектов методами оптической и атомно-силовой микроскопии, а также топографический анализ полученных данных.

1. Waterhouse G. I. N., Waterland M. R. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization //Polyhedron. – 2007. – Т. 26 (№. 2) – С. 356-368.

2. Жуков М.В. Исследование микро- и наноструктуры гидрофобной поверхности растений. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2014. – №2 (90). – С. 86-92.

3. Dallaeva D. S., Tomanek P. AFM study of structure influence on butterfly wings coloration //Advances in Electrical and Electronic Engineering. – 2012. – Т. 10 (№. 2) – С. 120-124.

4. Mika F. et al. Photonic crystal structure and coloration of wing scales of butterflies exhibiting selective wavelength iridescence //Materials. – 2012. – Т. 5 (№. 5) – С. 754-771.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА

Зуробян А.С., Михайлов А.К., Семенчин А.К., Шафоростов Д.М.
Научный руководитель – кандидат химических наук, Соколов М.Е.
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» г. Краснодар
alex29072000@mail.ru, sokolovme@mail.ru

В работе [1] было показано, что на время отклика и время релаксации УФ сенсоров с чувствительным покрытием на основе ZnO влияет адсорбированный и абсорбированный кислород. Преобладание адсорбированного кислорода к абсорбированному ведет к уменьшению времени отклика и релаксации сенсорного устройства, а также к увеличению чувствительности к внешнему УФ-излучению. В связи с этим, активно изучаются наноструктурированные системы ZnO, позволяющие увеличить долю адсорбированных атомов кислорода к абсорбированным.

В настоящей работе получение наноструктур осуществлялось методом магнетронного распыления цинковой мишени в плазме $Ar + O_2$ с вариацией концентрации кислорода от 0 до 20 %. После магнетронного распыления образцы подвергались термоокислительному отжигу при температуре $500^\circ C$ в течении 6 ч. Для образцов, полученных в атмосфере с содержанием кислорода исследовано влияние отжига. Для изучения возможности применения полученных образцов в УФ-сенсорике были исследованы их чувствительные свойства.

Представленные на рисунке 1 микрофотографии и дифрактограмма полученных структур показывают, что полученный оксид цинка реализуется в структуре типа вюртцит [2]. в случае распыления в среде кислорода получают ориентированные в направлении (0 0 0 2) наноструктуры, в то время как структуры полученные путем термоокислительного отжига имеют, как видно из микрофотографий, произвольную ориентацию относительно плоскости подложки. После отжига полученных распылением цинка в среде кислорода, на дифрактограмме заметен сдвиг рефлекса в правую сторону, что свидетельствует об уменьшении межплоскостного расстояния.

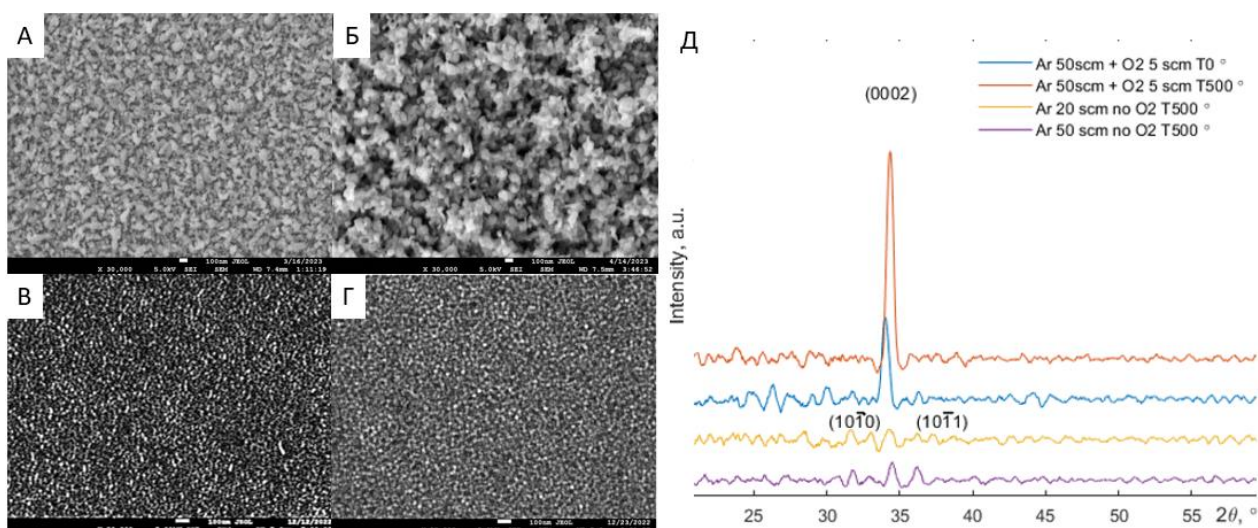


Рисунок 1 – Микрофотографии (РЭМ) полученных структур распыленных без кислорода (А,Б) с кислородом (В,Г) до отжига и после отжига соответственно. Дифрактограмма полученных структур (Д)

На рисунке 2 приведены спектры отражения полученных образцов. На спектрах отражения наблюдается естественный для оксида цинка максимум поглощения, находящийся в УФ области электромагнитного излучения, обусловленный шириной запрещенной зоны равной 3.31 эВ. После отжига образцов ZnO зафиксирован сдвиг края полосы поглощения в

сторону длинноволновой области электромагнитного спектра, что может быть связано с уменьшением межплоскостного расстояния после отжига.

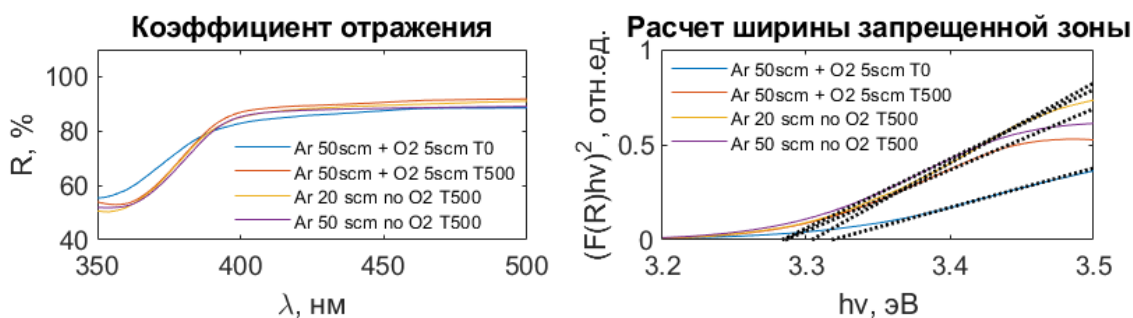


Рисунок 2 – Спектры отражения полученных наноструктур ZnO

Представленные на рисунке 3 Вольт-Амперные характеристики (ВАХ) и время отклика и релаксации чувствительных покрытий на основе полученных пленок ZnO показывают, что ориентированные пленки (2 структура) ZnO имеют более низкий темновой ток, а также более быстрое время отклика и время релаксации по сравнению с пористыми структурами, однако пористые структуры (1 структура) имеют больший световой ток. Что делает 1 структуру более перспективной при использовании в качестве чувствительного покрытия.

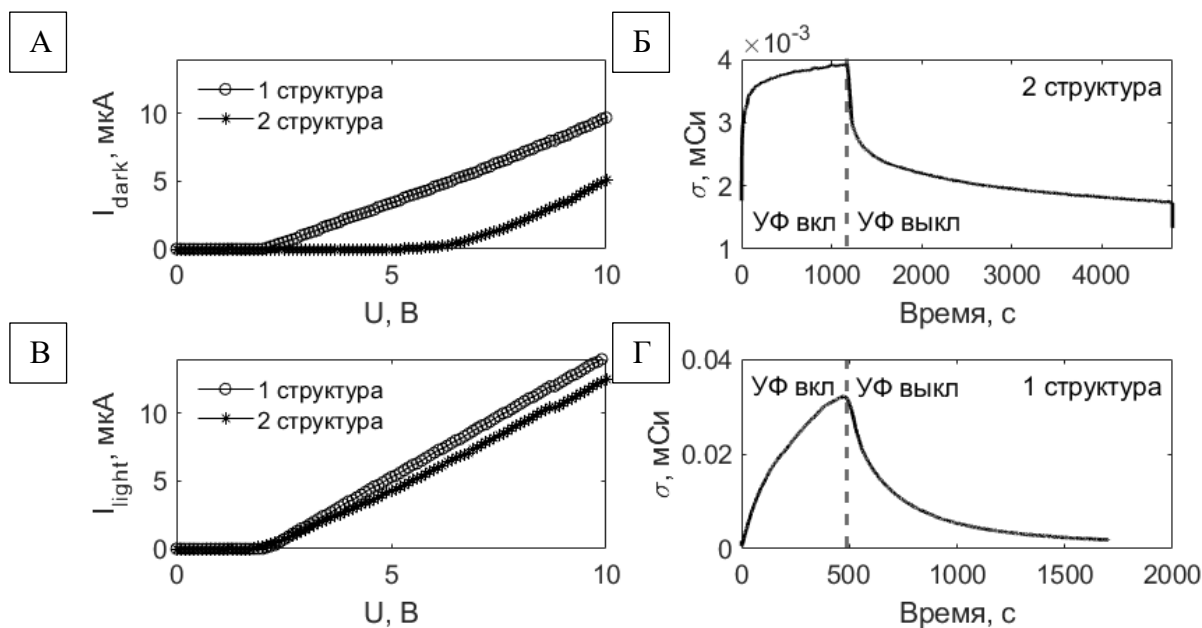


Рисунок 3 – ВАХ (А,В) и время отклика и релаксации (Б,Г) полученных структур

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проекта государственного задания № FZEN-2023-0006 от 13.01.2023 г. тема: «Перспективные вещества, материалы и современные методы исследования объектов и систем для решения задач обеспечения энергоэффективности и безопасности среды обитания»

1 Kushwaha, A., (2012). Defect induced high photocurrent in solution grown vertically aligned ZnO nanowire array films / A. Kushwaha, M. Aslam // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol.112(5). – P. 054316.

2 Varnagiris, S., (2021). Formation of Zn-rich ZnO films with improved bulk and surface characteristics by approach of magnetron sputtering technique / S Varnagiris, M. Urbonavicius, S. Tuckute // Thin Solid Films. – 2021. – Vol. 738. – P. 138976.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПЕРЕДАЧИ ИОНОВ В КЛЕТОЧНЫХ СИСТЕМАХ

Зырянова П.И.¹

Научный руководитель – к.х.н. Уласевич С.А.

¹ Национальный исследовательский университет ИТМО

zyranova@infochemistry.ru

На сегодняшний день установлено, что сложные многоклеточные организмы существуют за счёт биохимических процессов, которые протекают в клетках. Основопологающей данных процессов являются межклеточная коммуникация и передача сигнала внутри отдельных клеток. Клеточное общение осуществляется благодаря ионным каналам (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Cl^-), входящих в состав мембраны. Перенос ионов по открытому ионному каналу определяется электрохимическим градиентом для конкретных ионов через рассматриваемую мембрану [1]. Ионные каналы выполняют ряд функций, таких как регулирование pH, объем клетки и внутриклеточную концентрацию различных ионов, обеспечивают пассивный транспорт ионов и воды через мембрану [2]. В свою очередь, кальциевые каналы, помимо вышеперечисленных функций, принимают участие в электрогенезе, поддержании определенной внутриклеточной концентрации ионов кальция, инициации секреции медиаторов и гормонов, формировании кратковременных и долговременных форм синаптической пластичности в центральной нервной системе, регуляции экспрессии генов и т. д. Для изучения действия ионных каналов в возбужденных тканях используются различные электрофизиологические, биохимические, фармакологические, генетические и другие методы [3].

Целью данной работы было создание хемо- и биосенсоров (ион-селективных электродов) для детектирования изменения концентрации ионов в клеточных системах.

Микроэлектроды были изготовлены на углеродном волокне и модифицированы полиэлектролитами методом послойного осаждения (МПО). Сборка МПО была успешно реализована на катионообменной мембране, которая включает ионофор, обратимо связывающийся с определенным ионом. Такой подход обеспечивает высокую стабильность при измерении и хранении датчиков [4,5]. Ионоселективные микроэлектроды погружали в растворы соответствующих солей (KCl , NaCl , CaCl_2). Далее проводили калибровку полученных электродов на стандартных растворах соответствующих солей. Значения потенциала непрерывно контролировали с помощью потенциостата. Электродвижущая сила измерялась между рабочим ионоселективным электродом и электродом сравнения.

Миоциты C2C12 были выбраны в качестве контрольной клеточной линии для исследования каналов из-за их высокой чувствительности к ионам. После предварительной калибровки электроды погружали в среду с клетками для обнаружения ионов кальция и фиксировали в непосредственной близости от клетки. Активация кальциевых каналов проходила добавлением норадреналина в различных концентрациях. В ходе работы фиксировали скачки тока, каждый раз, когда в систему вносили норадреналин, что может быть связано с активацией каналов кальция и как следствие клеточной коммуникацией.

В результате проведенных экспериментов по определению концентрации ионов в стандартных растворах установлено, что измерения ионоселективных электродов точны и близки к значениям Нернста.

Выявлено, что добавление норадреналина способствует резким скачкам ионного тока, обусловленного высвобождением ионов кальция и перераспределением концентрации ионов кальция в системе, сопровождаемым скачкообразным изменением концентрации. С течением времени система стабилизируется, возвращается в спокойное состояние. Эти факты служат свидетельством того, что кальциевый канал был активирован, следовательно обеспечивалась клеточная коммуникация в системе.

В результате проведенных исследований выявлено, что ИСЭ на углеродном волокне стабильны в измерениях. Показано, что ионоселективные электроды подходят для изучения

кальциевых каналов. Установлено, что активация клеток происходит при добавлении норадреналина. Таким образом, разработанная система может быть перспективна для мониторинга клеточного взаимодействия.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательского проекта РФФ № 19-79-10244.

1 Shad K.F., Salman S., Afridi S., Tariq M., Asghar S. Introductory Chapter: Ion Channels [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.intechopen.com/chapters/63380> (дата обращения: 27.02.2022).

2 P. Subramanyam, H.M. Colecraft. Ion channel engineering: perspectives and strategies // *Journal of molecular biology*. – 2015. – V. 427 – С. 190–204.

3 Nanostructured layer-by-layer polyelectrolyte containers to switch biofilm fluorescence / Nikitina A.A., Ulasevich S.A., Kassirov I.S. [etc.] // *Bioconjugate Chemistry*. – 2018. – V. 29 – P. 3793-3799.

4 Thin and flexible ion sensors based on polyelectrolyte multilayers assembled on-to the carbon adhesive tape / Stekolshchikova A.A., Radaev A.V., Orlova O.Y. [etc.] // *ACS omega*. – 2019. – V. 4. – P. 15421–15427.

5 Skorb E.V., Volkova A.V., Andreeva D.V. Layer-by-layer approach for design of chemical sensors and biosensors // *Current Organic Chemistry*. – 2015. – T. 19. – P. 1097-1116.

МУЛЬТИЧАСТОТНЫЙ ИСТОЧНИК ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ АЛМАЗНЫХ МАТРИЦ С КОНТРОЛИРУЕМО ВНЕДРЕННЫМ НАБОРОМ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ SI-V, GE-V И КОМПЛЕКСАМИ ВОЛЬФРАМА

Каляя И.Е.

Научный руководитель – к.ф.-м.н. Богданов К.В.

Университет ИТМО

kaliyailya2802@gmail.com

Алмазные частицы с люминесцирующими точечными дефектами – центрами окраски – могут выступать в качестве материалов для элементов нанофотоники в таких областях как биомедицина, квантовая информатика и магнитометрия. Исключительные свойства алмазных матриц, такие как твердость, химическая стойкость и биосовместимость, обуславливают их широкое применение в различных областях современных технологий. Широкое распространение получили алмазные матрицы с центрами окраски на основе азота, однако такие недостатки как низкая интенсивность бесфононной линии люминесценции и широкая интенсивная полоса люминесценции фононных повторений вынуждают искать альтернативы данному типу центров. На сегодняшний день ведется работа по созданию и улучшению методов синтеза алмазных матриц с центрами окраски на основе внедренных атомов четвертой группы (Si-V, Ge-V). В работе применялся один из наиболее распространенных методов синтеза алмазных матриц с люминесцирующими центрами окраски – метод газофазного осаждения (CVD).

Помимо центров окраски на основе атомов четвертой группы для увеличения количества полос излучения в актуальном для биотехнологий ближнем инфракрасном диапазоне в качестве центров излучения было предложено использовать комплексы вольфрама. Данные комплексы характеризуются тремя бесфононными полосами излучения и внедряются в алмазную матрицу при распылении вольфрамовой нагревательной спирали (Hot Filament) в процессе синтеза алмазных матриц. Таким образом, в данной работе представлены синтезированные HFCVD-методом алмазные матрицы с комбинированными центрами окраски на основе кремний-вакансия, германий-вакансия и комплексами вольфрама.

В отличие от узких линий центров кремний-вакансия (~738 нм), германий-вакансия (~602 нм) комплексы вольфрама при комнатной температуре на спектрах люминесценции представляют собой широкую полосу люминесценции в диапазоне 700–740 нм с тремя максимумами. Для выделения бесфононных полос комплексов вольфрама и получения температурных зависимостей ширин и относительных интенсивностей полос излучения центров в алмазных матрицах были проведены исследования в диапазоне температур вблизи абсолютного нуля. Для выявления температурных зависимостей была проведена деконволюция спектров люминесценции алмазных матриц при различных температурах. Линия люминесценции центра окраски кремний-вакансия (~738 нм) имеет близкий по положению максимум с длинноволновой полосой центра на основе комплексов вольфрама и может быть отнесена только за счёт деконволюции спектра люминесценции. Две линии люминесценции, относящиеся к комплексу вольфрама, с длинами волн ~714 нм и ~723 нм хорошо разрешаются при криогенных температурах.

В рамках работы создан мультиспектральный источник излучения на основе алмазной матрицы, с контролируемо введенными центрами окраски кремний-вакансия и германий-вакансия, а также комплексами вольфрама. Проведены исследования оптического отклика источника излучения в диапазоне температур от 12 до 300К, включающие деконволюцию спектров люминесценции.

Работа была поддержана Российским научным фондом (соглашение 21-12-00264).

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ДВУМЕРНЫХ И ТРЕХМЕРНЫХ АНСАМБЛЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ, ИНДУЦИРОВАННАЯ ОПТИЧЕСКИМИ И МЕХАНИЧЕСКИМИ ВОЗДЕЙСТВИЯМИ

Кафеева Д.А., Гладских И.А.

Научный руководитель – PhD Дададжанов Д.Р.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург

kafeyeva@gmail.com

Несферические металлические наночастицы представляют интерес за счёт наличия нескольких плазмонных мод. Существует два основных подхода к изменению анизотропии наночастиц: физический и химический. Оба метода имеют ряд преимуществ и недостатков, так химический метод проще и универсальнее, но конечные продукты загрязнены из-за наличия в растворе прекурсоров. Физические методы требуют сложного оборудования, больших энергетических и финансовых затрат. Поэтому представляет интерес получение и исследование металлических анизотропных частиц для последующей разработки на их основе новых фазовых элементов для миниатюризации и удешевления приборов.

Данная работа посвящена формированию ансамблей металлических наночастиц золота и серебра с плазмонными резонансами в видимом и ближнем ИК-диапазоне путем внедрения металлических наностержней в полимерные пленки и осаждения из паровой фазы тонкого слоя металла, а также дальнейшему изучению оптических свойств ансамблей металлических наночастиц при лазерном и механическом воздействии.

Для этого были поставлены такие задачи, как:

1) Формирование 3D структуры путем погружения металлических наностержней, полученных методом направленного роста из сферических зародышей, в термопластичную полимерную матрицу [1].

2) Формирование 2D структур методом физического осаждения из паровой фазы.

3) Последующая характеристика полученных образцов методами абсорбционной спектроскопии, линейного дихроизма и микроскопии.

4) Исследование оптических свойств металлических наночастиц, внедренных в полимерные пленки при одноосном растяжении [2].

5) Исследование оптических свойств самоорганизующихся метаповерхностей серебра при импульсном лазерном воздействии [3].

Таким образом, представленная работа является исследованием настройки плазмонных свойств металлических нанообъектов и разработки дихроичных структур с поляризационно-зависимыми свойствами. В ходе исследования были получены трехмерные ансамбли ориентированных металлических наностержней в полимерных пленках и двумерная металлическая анизотропная метаповерхность. Дихроичные свойства были подтверждены методами абсорбционной спектроскопии в поляризованном свете, методами линейного дихроизма и кругового дихроизма. Продемонстрированы двулучепреломляющие свойства двумерной метаповерхности в зависимости от поляризации лазерного излучения в процессе приготовления образцов.

1 Hormozi-Nezhad M.R. et al. Controlling aspect ratio of colloidal silver nanorods using response surface methodology // *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2012. Vol. 393. P. 46–52.

2 van der Zande B. M. I. et al. Optical properties of aligned rod-shaped gold particles dispersed in poly (vinyl alcohol) films // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 1999. – Т. 103. – №. 28. – С. 5761-5767.

3 Гладских И.А. et al. Лазерно-индуцированный линейный дихроизм в планарных самоорганизованных серебряных наноструктурах // *Оптика и спектроскопия.* 2022. Vol. 130, № 9. P. 1430.

ВЫСОКО-ПОВТОРЯЕМОЕ И БЫСТРОЕ СТРУКТУРНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ В МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОМ КАРКАСЕ, ПРЕДОПРЕДЕЛЕННОЕ ЕГО РАЗМЕРНОСТЬЮ

Кенжебаева Ю.А.

Научный руководитель – д.ф.-м.н, Миличко В.А.

Университет ИТМО

y.kenzhebayeva@metalab.ifmo.ru

В настоящее время широко используется новый вид гибких металл-органических каркасов (МОК) в качестве «умных» материалов для решения уникальных прикладных задач [1]. Особый интерес представляет способность этих материалов обратимо и достаточно быстро изменять свои оптические свойства (и структуру) под воздействием таких внешних факторов [2], как электрические и магнитные поля, температура, давление или лазерное излучение, а универсальная возможность создания таких материалов от макро до наномасштаба в любой лаборатории позволяет использовать их для создания оптических сенсоров, оптоэлектронных устройств и даже оптических ключей. Тем не менее, их высокие скорости структурных преобразований и возможность обратимых изменений на протяжении многих циклов все еще остаются труднореализуемыми для реального практического применения гибких МОК в электронных устройствах.

В этой работе представлена концепция того, как размерность МОК (от 1D до 2D) влияет на скорость и повторяемость структурных преобразований. В ходе экспериментов были синтезированы структуры на основе ионов меди (Cu) с нефоточувствительным лигандом в разные координационные кристаллы [Cu(bImB)Cl₂] (1D) и [Cu(bImB)₂Cl₂] (2D). Полученные структуры облучались инфракрасным лазерным излучением, что приводило к быстрому нагреву, анизотропному тепловому расширению и последующему изменению оптических свойств, в частности, в спектрах пропускания.

Эксперименты со спектроскопией с временным разрешением показали разные скорости таких структурных превращений ($k=1640\text{ с}^{-1}$ для 2D и $k=2220\text{ с}^{-1}$ для 1D). Кроме того, изменения оптических свойств под воздействием лазерного излучения продемонстрировали высокую повторяемость в течение 10^2 для 2D и 5×10^3 циклов для 1D структур. Для подтверждения термической природы оптических изменений был проведен анализ пропускания при нагреве образцов с помощью элемента Пельтье до 353 К и последующем охлаждении до условий окружающей среды. Полученные результаты хорошо согласуются с лазерно-индуцированным нагревом. Кроме того, тепловое расширение образцов было также подтверждено серией экспериментов по измерению рентгеновской порошковой дифрактометрии и рамановской спектроскопии с режимом нагрева.

Основываясь на различии полученных результатов по коэффициенту теплового расширения, объемному расширению, спектральным сдвигам и структурному отклику для 1D и 2D структур, была проанализирована степень гибкости каркасов, что дополнительно подтвердило различие между 1D и 2D упаковками в МОК.

Обобщая все экспериментальные и численные результаты, было подтверждено, что конструкция упаковки гибких лигандов влияет на механические, термические и оптические свойства полученной структуры, а значит, и на ее функциональность в потенциальных оптических устройствах.

1 Bigdeli F. et al. Switching in metal–organic frameworks // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – Т. 59. – №. 12. – С. 4652-4669.

2 Kulachenkov N. K. et al. Photochromic free MOF-based near-infrared optical switch // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – Т. 59. – №. 36. – С. 15522-15526. 3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДОСТАВКИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК AIS В КЛЕТКИ ПРИ ПОМОЩИ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Ковова М.С.¹, Шмаков С.В.², Захаров В.В.¹, Большаков А.Д.^{2,3}, Орлова А.О.¹

Научный руководитель – доцент, к.ф.-м.н. Захаров В.В.

¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

²СПбАУ РАН им. Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербург, Россия

³МФТИ, Физтех, Долгопрудный, Россия

mariakovova@mail.ru

Использование нитевидных нанокристаллов (ННК) для биологических применений крайне перспективно. Массивы электродов из ННК могут внутриклеточно записывать и стимулировать активность нейронов [1], функционализированные массивы ННК могут быть использованы для захвата и количественного определения определенного типа клеток [2], возможность использования ННК в качестве платформы для введения биомолекул в живые клетки также была продемонстрирована в работе [3]. Одним из перспективных способов трансфекции является трансфекция за счет механопорации, такое перфорирование клеточной мембраны можно реализовать за счет культивации клеточной линии на поверхности с массивом вертикально ориентированных нитевидных нанокристаллов, а квантовые точки могут выступать в роли люминофора, позволяющего определить эффективность механопорации и локализацию наноразмерных частиц при подобном взаимодействии нанокристаллов с клеткой, что и рассматривается в данной работе.

В данной работе были использованы квантовые точки (КТ) ZAIS, стабилизированные глутатионом (GSH) и полиэтиленгликолем (PEG), нитевидные нанокристаллы из фосфида галлия со средней длиной 4 мкм и диаметром 150 нм, и в качестве биологического объекта была использована клеточная линия карциномы шейки матки HeLa.

Были получены флуоресцентные изображения (рисунок 1а), изображения в проходящем и отраженном свете различных образцов, где осуществляется доставка КТ через клеточную мембрану при помощи ННК, а также проанализированы локальные спектры интенсивности люминесценции квантовых точек в созданных образцах. Также были получены трехмерные флуоресцентные изображения клеток HeLa, расположенных на вертикально ориентированном массиве ННК кремниевой подложке с локализованными на их поверхности КТ (рисунок 1б).

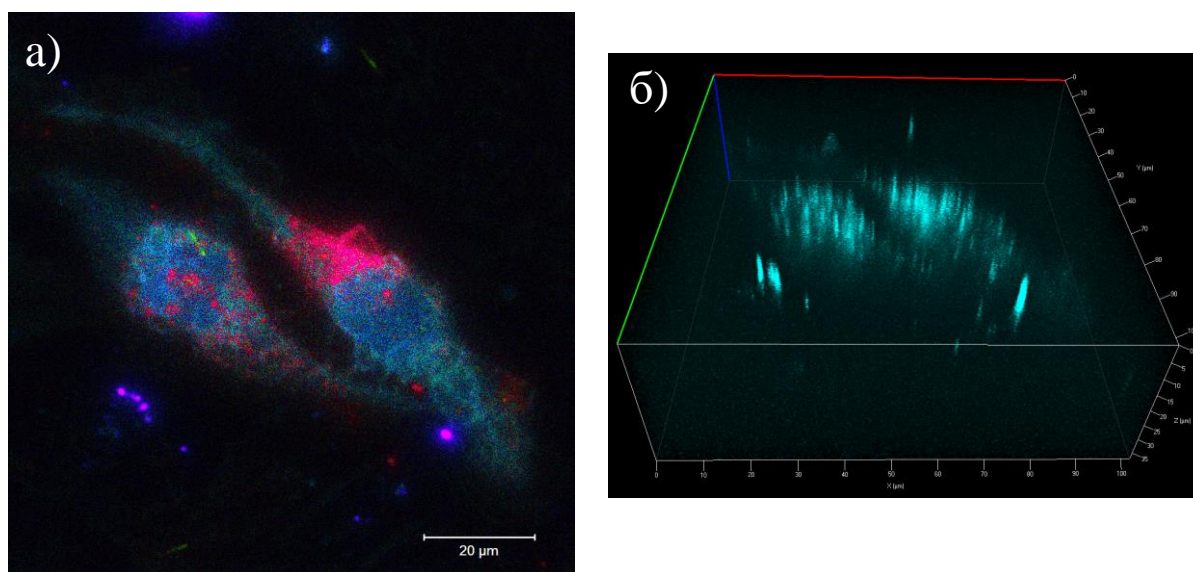


Рисунок 1 - а) Люминесцентное изображение и б) флуоресцентное 3D изображение образца на кремниевой подложке с вертикально ориентированным массивом ННК, перфорирующим клеточную мембрану в присутствии раствора КТ в питательной среде, объектив 20x/0.75, длина волны возбуждения 405 нм

Таким образом, в работе были исследованы процессы доставки квантовых точек AIS, стабилизированных глутатионом и полиэтиленгликолем, в клетки HeLa при помощи ННК. Проведенный тест на цитотоксичность показал высокую жизнеспособность клеточной линии HeLa при любой из исследованных концентраций. Квантовые точки в клетках не изменили своих оптических свойств, что позволило успешно спектрально разделить собственную люминесценцию клеток и люминесценцию КТ. Перфорирование мембраны клетки ННК в присутствии КТ в питательной среде позволяет эффективно доставлять AIS в различные части клетки, в том числе ядро.

Исследование было выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, госзадание №. 2019-1080.

[1] Robinson J. T. et al. Vertical nanowire electrode arrays as a scalable platform for intracellular interfacing to neuronal circuits //Nature nanotechnology. – 2012. – Т. 7. – №. 3. – С. 180-184.

[2] Lee S. K. et al. Nanowire substrate-based laser scanning cytometry for quantitation of circulating tumor cells //Nano letters. – 2012. – Т. 12. – №. 6. – С. 2697-2704.

[3] Shalek A. K. et al. Vertical silicon nanowires as a universal platform for delivering biomolecules into living cells //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2010. – Т. 107. – №. 5. – С. 1870-1875.

ЗЕЛЁНАЯ ХИМИЯ КАК ОСНОВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНО-КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

Коновалов Д.С., Зуев В.В.

Научный руководитель – д.х.н., доцент Зуев В.В.

Университет ИТМО

dimannorm610@yandex.ru

Во всем мире отмечается всплеск спроса на применение материалов на основе возобновляемых ресурсов. Это связано с усилиями по сокращению потребления нефтепродуктов для снижения концентрации парниковых газов. Использование возобновляемого сырья, является важным вкладом в устойчивое развитие производства полимеров. Так и в Санкт-Петербурге большое количество предприятий следуют стратегии: «бережливое производство». Эта стратегия основана на преимуществах природного потенциала синтеза и принципах Зеленой химии. Разработка полимеров, синтезированных из сельскохозяйственных продуктов, таких как крахмал, целлюлоза, сахара или лигнин, в последнее время вызывает особый интерес[1]. Так среди всех возможных природных источников полимеров растительные масла считаются одними из самых дешевых и распространенных в природе[2,3]. Их можно использовать в качестве выгодной химической платформы для синтеза полимеров благодаря присущей им биоразлагаемости и низкой токсичности для человека и окружающей среды. Полимеры, получаемые на основе растительного сырья, имеют возможность вторичной переработки[4]. Материалы, полученные на основе возобновляемого сырья имеют более высокую экономическую выгоду. Но на практике, данные материалы имеют низкие эксплуатационные характеристики. Получаемые свойства из полиизонитратов на основе касторового масла являются недостаточными для массового внедрения, поэтому в качестве повышения механических и эксплуатационных свойств предлагается использовать березовые микропилки с применением силоксанов и катализатора.

Целью проекта является разработка методики и получение полиуретано-композитного покрытия с применением основ зеленой химии с содержанием био-сырья, как основа экологического стандарта.

Применение березовых микропилок обусловлено:

1. Улучшение механической прочности.
2. Увеличение жесткости.
3. Улучшение теплопроводности.
4. Снижение плотности.
5. Улучшение акустических свойств.
6. Низкая себестоимость, так как являются отходами основного процесса производства.

Были произведены синтезы полиуретано-композитного покрытия на основе касторового масла и РМ-200. К смеси вводилось 5,10,20,30% микропилок березы вымоченных в касторовом масле при температуре 120°C.

Установлена зависимость, при введении микропилок, максимальная прочность достигается при введении 20%. Для ускорения реакции полимеризации вводилось 6% катализатора. Это обеспечит получение хороших физико-механических и эксплуатационных характеристик

Список используемой литературы

1. G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galia, V. Cadiz. Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current-State-of-the-Art. 2010, Biomacromolecules, 11:2825-2835;
2. U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Luhs, G. Machmuller, J. O. Metzger, M. R. G. Klaas, H. J. Schafer, M. P. Scheider. New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. 2000, Angewandte Chemie International Edition, 39:2206-2224;

3. L. Montero de Espinosa, M.A.R. Meier. Plant oils: the perfect renewable resource for polymer science?! 2011, *European Polymer Journal*, 47:837-852;
4. A. Behr, J. P. Gomes. The refinement of renewable resources: new important derivatives of fatty acids and glycerol. 2010, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(1):31 -50.

МИКРОСВИММЕРЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЯНУС-ЧАСТИЦ С ИНКАПСУЛЯЦИЕЙ КРАСИТЕЛЯ: СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ.

Бриденко Л. А., Краснова В. Ф., Брусевич А.

Научный руководитель – к. х. н., доцент Уласевич С. А.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет ИТМО»
krasnova@infochemistry.ru

Микросвиммеры – перспективное направление в нанотехнологиях и наноинженерии. Они обладают широким спектром практического применения: для диагностики воспалений, новообразований, для получения капсул для последующей направленной доставки лекарств к новообразованиям и очагам воспаления.

Целью данной работы является изучение движения микросвиммеров на основе супрамолекулярных сборок меламина-барбитурата (далее М-ВА) с различными красителями. Особенность структуры кристалла М-ВА, а именно расположение молекул в шахматном порядке, обеспечивает реактивное и направленное движение микросвиммеров, покрытых каталитическим слоем платины (М-ВА-Pt).

В ходе работы были использованы 2 методики для получения микросвиммеров различных размеров на основе Янус-частиц из барбитурата меламина. Для анализа полученных соединений использовалась сканирующая электронная микроскопия, световая микроскопия, специализированные ПО (Mathlab, ImageJ, Fiji).

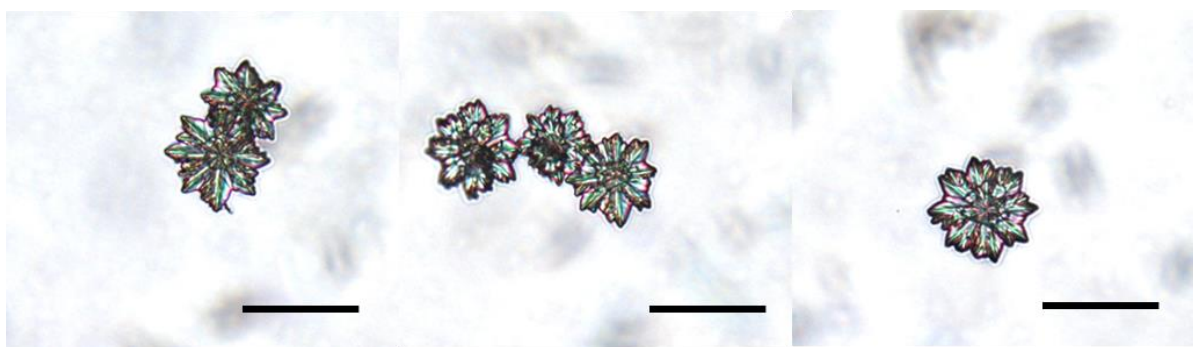


Рис 1. Оптический снимок частиц М-ВА, шкала на рисунке 50 мкм

Таким образом, разработана и проверена методика получения микросвиммеров на основе супрамолекулярных сборок меламина-барбитурата. Было произведено инкапсулирование красителей-родамина 6Ж, метиленового голубого, флуоресцеина, и последующее покрытие соединений платиной. Размеры микросвиммеров были в диапазоне от 1 мкм до 30 мкм. Оценка движения говорит о линейности и направленности, а также о различиях в скоростях при загрузке различных красителей. Скорость частиц с красителями варьируется от 8 до 11 мкм/сек, что не сильно отличается от диапазона скорости частиц без красителя (10-12 мкм/сек)

Работа выполнена на базе научно-образовательного центра Инфохимии, университета ИТМО.

Список литературы:

1. Imoro, N.; Shilovskikh, V. V.; Nesterov, P.V.; Timralieva, A. A.; Gets, D.; Nebalueva, A.; Lavrentev, F.V.; Novikov, A.S.; Kondratyuk, N.D.; Orekhov, N.D.; et al. ACS Omega, 2021, 6, 17267–17275
2. Nesterov, P.; Shilovskikh, V.; Sokolov, A.; Gurzhiy, V.; Novikov, A.; Timralieva, A.; Belogub, E.; Kondratyuk, N.; Orekhov, N.; Skorb, E. Symmetry 2021, 13, 1119.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУМЕРНЫХ ОСТРОВКОВ WS₂

Кривоногова А. Ю.^{1,2}, Курусь Н. Н.¹, Милёхин И. А.^{1,3}, Колосветов А. А.⁴, Милёхин А. Г.¹

Научный руководитель – младший научный сотрудник Курусь Н.Н.

¹ ИФП им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090, Новосибирск, Лаврентьева, 13

² НГТУ, 630073, Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

³ НГУ, 630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

⁴ МФТИ, 141701, Долгопрудный, Институтский пер., 9

тел: +7 (383) 316-60-54, эл. почта: krivonogova1bann@isp.nsc.ru

Интерес к дихалькогенидам переходных металлов, представляющим собой монослои атомов металла (Mo или W), гексагонально упакованные между двумя тригональными слоями атомов халькогена (S, Se или Te), обусловлен заметным изменением оптических и электронных свойств при переходе от объемного материала к двумерному. Так для дихалькогенидов переходных металлов характерен переход от непрямозонной электронной структуры к прямозонной при уменьшении толщины образца от объемного значения до монослоя, вследствие чего становятся возможными прямые межзонные переходы и значительно усиливается фотолюминесценция (ФЛ). В этой связи двумерные дихалькогениды металлов являются перспективными материалами для решения задач оптоэлектроники. Ярким представителем данного класса является дисульфид вольфрама (WS₂). Монослойный WS₂ демонстрирует высокий квантовый выход фотолюминесценции ($\approx 6\%$ по сравнению со значением 0,1% для MoS₂), имеет большую энергию связи экситона, что обеспечивает стабильность эмиссии света даже при комнатной температуре. При этом, как сообщалось ранее, существует сильная взаимосвязь оптических и структурных свойств материала. В этой связи, исследование колебательных спектров и фотолюминесценции является эффективным инструментом для контроля структурных свойств двумерных кристаллов WS₂. Кроме того, полученные данные позволят делать выводы о механизме роста двумерных кристаллов, важным аспектом которого является взаимодействие с подложкой.

В данной работе выполнен анализ структурных и оптических свойств островков WS₂ методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), комбинационного рассеяния света (КРС), микро- и нано-фотолюминесценции (микро-ФЛ и нано-ФЛ). АСМ изображение островков WS₂ представлено на Рис.1а. Островки размером ~ 10 мкм имеют треугольную форму и толщину от 1 до нескольких монослоев. Наблюдаются особенности высотой ~ 10 нм, природа которых остается дискуссионной.

На основе спектров КРС, представленных на Рис. 1б, получена зависимость частот основных колебательных мод WS₂ (A_{1g} и E_{2g}) от толщины образца, определенной методом АСМ (Рис.1в). Установлено, что с уменьшением толщины островка WS₂ с 4 до 1 монослоев наблюдается назкочастотный сдвиг моды A_{1g} на 4 см⁻¹, что согласуется с ранее опубликованными данными [1].

Получены спектры и карты распределения интенсивности ФЛ (микро-ФЛ и нано-ФЛ) в двумерных островках WS₂. Показано, что энергия ФЛ зависит от толщины и структурного совершенства двумерного кристалла WS₂.

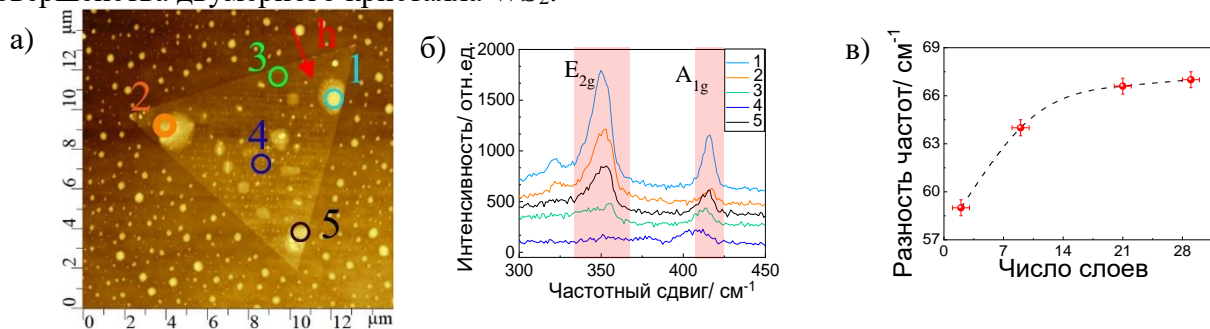


Рисунок 3 – а) АСМ-изображение, б) спектры КРС от областей разной толщины и в) зависимость разности частот от толщины образца.

Литература

- 1 Barbosa, A. N. et al., *Materials Chemistry and Physics*, 243, 122599 (2020).

УГЛЕРОДНЫЕ ТОЧКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТА FACsPbI_3

Маргарян И.В.¹, Ведерникова А.А.¹, Бородин Л.Н.¹

Научный руководитель – к.ф.-м.н. Литвин А.П.²

¹ Университет ИТМО

² Цзилиньский университет
igormargaryan@niuitmo.ru

Перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) в последнее десятилетие привлекли большое внимание из-за своих уникальных свойств. Высокая подвижность носителей заряда, большая длина свободного пробега и большой коэффициент поглощения обеспечили рост эффективности преобразования энергии (PCE) с 3.8% до более чем 25% с 2009 года. Однако, все еще присутствуют проблемы, связанные с дефектами на границах зерен в перовскитном слое и на контактах заряд-проводящих и перовскитного слоев. Для их преодоления применяются разные методы пассивации, один из которых - применение промежуточных слоев [1]. Углеродные точки (УТ) за счет различных поверхностных функциональных групп и размеров в несколько нанометров являются многообещающими кандидатами для применения в качестве вспомогательного слоя в ПСЭ между электрон-транспортным (ETL) и активным перовскитным слоями [2,3].

В работе применялись 2 вида УТ: первый вид был синтезирован из этилендиамина (CDE), а второй – из этилендиамина и о-фенилендиамина (CDEO). С помощью атомно силовой микроскопии были определены их средние размеры, которые составили 6.2 ± 2.4 нм, и 2.4 ± 0.9 нм, соответственно. Слой из УТ нанесенный на SnO_2 уменьшил шероховатость поверхности с 0.86 нм при SnO_2 до 0.43 нм и 0.23 нм при CDE и CDEO . Более гладкая поверхность обеспечила уменьшения количества мелких зерен и увеличение их среднего размера с 288 нм при нанесении на SnO_2 до 391 нм и 401 нм при нанесении на CDE и CDEO , соответственно, что подразумевает уменьшение ловушечных состояний и рекомбинации на дефектах на границах зерен. Исследование фотolumинесценции (ФЛ) показало уменьшение интенсивности и средних времен затухания ФЛ с 26.5 нс до 21.9 нс и 20.8 нс при нанесении перовскитного слоя на CDE и CDEO , соответственно, что говорит о более эффективной экстракции носителей заряда в транспортный слой. Более эффективный перенос заряда и увеличение размеров зерен привели к увеличению плотности тока короткого замыкания (J_{sc}) с 6.8 mA/cm^2 до 8.5 mA/cm^2 и 11.8 mA/cm^2 и коэффициента заполнения (FF) с 57% до 71% и 76% при SnO_2 , CDE и CDEO , соответственно. В результате КПД вырос с 2.9% при отсутствии слоя УТ до 4.8% и 6.9% при CDE и CDEO , соответственно.

Пассивация границы ETL/перовскит углеродными точками, синтезированными из этилендиамина и О-фенилендиамина, обеспечивает лучшую морфологию слоя перовскита с большим средним размером зерна и уменьшением количества мелких зерен. Исследование ФЛ показала, что вспомогательные слои УТ способствуют лучшему извлечению фотовозбужденных носителей заряда. В результате было показано, что фотовольтаические устройства на основе перовскита с вспомогательными слоями УТ демонстрируют улучшение фотовольтаических характеристик в основном за счет увеличения плотности тока короткого замыкания и коэффициента заполнения.

- 1 Litvin A. P. et al. Carbon-based interlayers in perovskite solar cells //Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2020. – Т. 124. – С. 109774.
- 2 Stepanidenko E. A. et al. Applications of carbon dots in optoelectronics //Nanomaterials. – 2021. – Т. 11. – №. 2. – С. 364.
- 3 Litvin A. P. et al. Carbon Nanoparticles as Versatile Auxiliary Components of Perovskite-Based Optoelectronic Devices //Advanced Functional Materials. – 2021. – Т. 31. – №. 18. – С. 2010768.

СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ ДИОДЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК ИЗ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНДИАМИНА

Мирущенко М.Д., Косолапова К.Д., Черевков С.А., Санджиева М.А.

Научный руководитель – к.ф.-м.н. Ушакова Е.В.

Университет ИТМО

m@miruschenko.ru

Углеродные точки (УТ), как новый тип люминесцентных наноматериалов, привлекают огромное внимание благодаря своим отличным оптическим свойствам, низкой токсичности и простому синтезу. УТ могут быть легко синтезированы из различных источников углерода, включая органические кислоты, аминокислоты и углеводы, простыми, экологически чистыми и экономичными методами. Кроме того, УТ обладают уникальными характеристиками, такими как отличные оптические свойства, возможность настройки цвета излучения и биосовместимость [1], что делает их идеальными кандидатами для различных приложений, включая сенсоры, датчики и светоизлучающие устройства. В последнее время УТ широко применяются в области создания светодиодов. Процесс производства светодиодов на основе УТ (CD-LED) постоянно совершенствуется, и сами CD-LED уже близки по характеристикам к органическим светодиодам (OLED) и светодиодам на основе квантовых точек (QLED) [2].

В настоящей работе произведена разработка, изготовление и характеристика новых CD-LED с эмиссионным слоем из проводящего полимера поливинилкарбазола (PVK) и двух типов амфифильных УТ. Первый тип УТ (CD_s) получен гидротермальным методом с использованием лимонной кислоты и этилендиамина, второй тип (CD_{PEG}) дополнительно содержал полимер полиэтиленгликоль в качестве источника углерода.

Гетероструктура ITO/PEDOT:PSS/PolyTPD/EML/TPBi/LiF/Al полученных в работе CD-LED разработана на основе традиционных OLED [3]. Первые три слоя поочередно наносились методом спин-коатинга на стеклянные подложки с напылённым слоем ITO. Эмиссионный слой наносился из раствора УТ и PVK с массовыми концентрациями УТ 25 и 35%. Последующие слои наносились в вакуумной напылительной камере. Полученные CD-LED показали отличные характеристики, в том числе достаточно низкие напряжения включения, высокую яркость – до 1500 кд/м^2 у CD-LED с CD_s и до 2500 кд/м^2 с CD_{PEG} – и хорошую стабильность. На Рис.1 представлена хроматическая диаграмма и фотография CD-LED с CD_{PEG} при напряжении 12В.

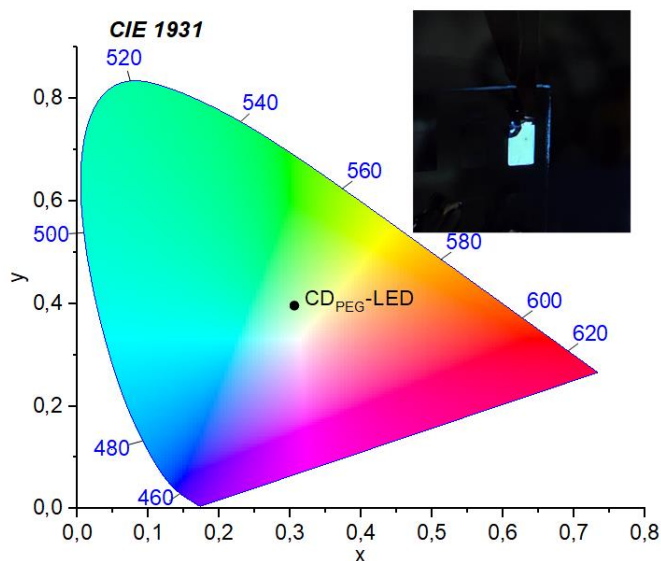


Рисунок 1 – Хроматическая диаграмма с указанием хроматических координат CD-LED с CDPEG (X:0,305, Y: 0,396).

На вставке показана фотография работы светодиода

Оптические характеристики и характеристики стабильности полученных в работе CD-LED, а также дешевизна, простота и воспроизводимость изготовления, говорят о высоком потенциале их практического применения.

1. Li D., Ushakova E.V., Rogach A.L., Qu S. Optical Properties of Carbon Dots in the Deep-Red to Near-Infrared Region Are Attractive for Biomedical Applications // *Small*. - 2021. - Vol. 17, № 43. - P. 2102325.
2. Zhao B., Tan Z. Fluorescent Carbon Dots: Fantastic Electroluminescent Materials for Light-Emitting Diodes // *Adv. Sci.* - 2021. - Vol. 8, № 7. - P. 2001977.
3. Kozlov M.I., Kuznetsov K.M., Goloveshkin A.S., Burlakin A., Sandzhieva M., Makarov S.V., Ilina E., Utochnikova V.V. Solution-Processed OLED Based on a Mixed-Ligand Europium Complex // *Materials*. - 2023. - Vol. 16, № 3. - P. 959.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ: ОТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСШТАБОВ ДО НАНОСТРУКТУР

Новиков А.С.^{1,2,3,4}

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»

³ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»

⁴ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э.Баумана (национальный исследовательский университет)»

ja2-88@mail.ru

Компьютерное моделирование химических систем чрезвычайно важно для развития наук о материалах. Такого рода теоретические исследования служат отправной точкой для создания наноструктур с ценными свойствами для производства наукоёмких инновационных материалов [1-3].

Настоящий доклад посвящён презентации и краткому обсуждению результатов моих научных исследований в области компьютерного моделирования и теоретического изучения различных органических/неорганических/металлоорганических химических соединений и их реакционной способности (https://scholar.google.com/citations?hl=en&user=n_rBOQcAAAAJ). Формально можно выделить три основных направления моих научных исследований, обсуждаемых в настоящем докладе: реакции циклоприсоединения и нуклеофильного присоединения (их механизмы, движущие силы, кинетика и термодинамика); катализ различных процессов окисления углеводов; природа и прочность различных нековалентных взаимодействий в супрамолекулярных химических системах. Результаты, полученные в ходе моих исследований, способствуют пониманию природы соединений, имеющих широкий спектр применения в биологии и медицине (в частности, в нейтронзахватной терапии онкологических заболеваний), являющихся перспективными катализаторами важнейших органических реакций кросс-сочетания (в частности, реакций Сузуки, Хека и Соногаширы), а также обладающих ценными окислительно-восстановительными, магнитными и оптическими свойствами, перспективными для изготовления светодиодов и фотоэлементов солнечных электростанций.

1 Nikitina A.A., Milichko V.A., Novikov A.S., Larin A.O., Nandi P., Mirsaidov U., Andreeva D.V., Rybin M.V., Kivshar Y.S., Skorb E.V. All-dielectric nanostructures with a thermoresponsive dynamic polymer shell // *Angewandte Chemie International Edition* – 2021. – V. 60. – P. 12737–12741.

2 Kulachenkov N., Barsukova M., Alekseevskiy P., Sapiyanik A.A., Sergeev M., Yankin A., Krasilin A.A., Bachinin S., Shipilovskikh S., Poturaev P., Medvedeva N., Denislamova E., Zelenovskiy P.S., Shilovskikh V.V., Kenzhebayeva Y., Efimova A., Novikov A.S., Lunev A., Fedin V.P., Milichko V.A. Dimensionality mediated highly repeatable and fast transformation of coordination polymer single crystals for all-optical data processing // *Nano Letters* – 2022. – V. 22. – P. 6972–6981.

3 Timralieva A.A., Moskalenko I.V., Nesterov P.V., Shilovskikh V.V., Novikov A.S., Konstantinova E.A., Kokorin A.I., Skorb E.V. Melamine barbiturate as a light-induced nanostructured supramolecular material for a bioinspired oxygen and organic radical trap and stabilization // *ACS Omega* – 2023. – V. 8. – P. 8276–8284.

МЕТОД ОХЛАЖДЕНИЯ КЛАССИЧЕСКОГО НАНОРАМЕРНОГО ЗАРЯЖЕННОГО ОСЦИЛЛЯТОРА АКТИВНЫМ ВНЕШНИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Орлов В.К.

Научный руководитель – доктор ф.-м. наук, профессор Рождественский Ю.В.

Университет ИТМО, МНОЦ Физики Наноструктур, Санкт-Петербург, Россия

vladimir-10-orlov@yandex.ru

Всё большее внимание в последние годы уделяется различным механизмам охлаждения наномасштабных систем. Дело в том, что для случая мезоскопических масштабов [1] систему охлаждать можно с целью достижения квантового состояния и изучения перехода из классического мира в квантовый [2]. Помимо широко известного механизма оптического охлаждения существует так называемое охлаждение с обратной связью [3]. Виды воздействия при этом могут быть различными, чаще прочих встречаются воздействие оптическое или электрическое. В работе предложен новый метод охлаждения для наноразмерной системы классического заряженного маятника, которая может быть реализована различными экспериментальными методами. Предложенная модель является разновидностью метода охлаждения с электрической обратной связью, позволяет снизить тепловые колебания маятника и потенциально охладить систему до уровня квантового перехода.

В ходе исследования изучалось гашение колебаний математического заряженного маятника. Поместив колеблющийся маятник в конденсатор, т.е. поставив с двух сторон от него проводящие пластины, на которые можно наводить заряд и которыми можно создавать электрическое поле, можно попеременно включать ту из пластин, навстречу которой в данный момент поднимается маятник. Тогда каждый раз при движении микромаятника от нижней точки траектории до верхней, его энергия будет расходоваться на работу кулоновской силы, что в итоге приведёт к постепенному уменьшению кинетической энергии и, как следствие, уменьшению колебаний системы и её охлаждению, см рис. 1:

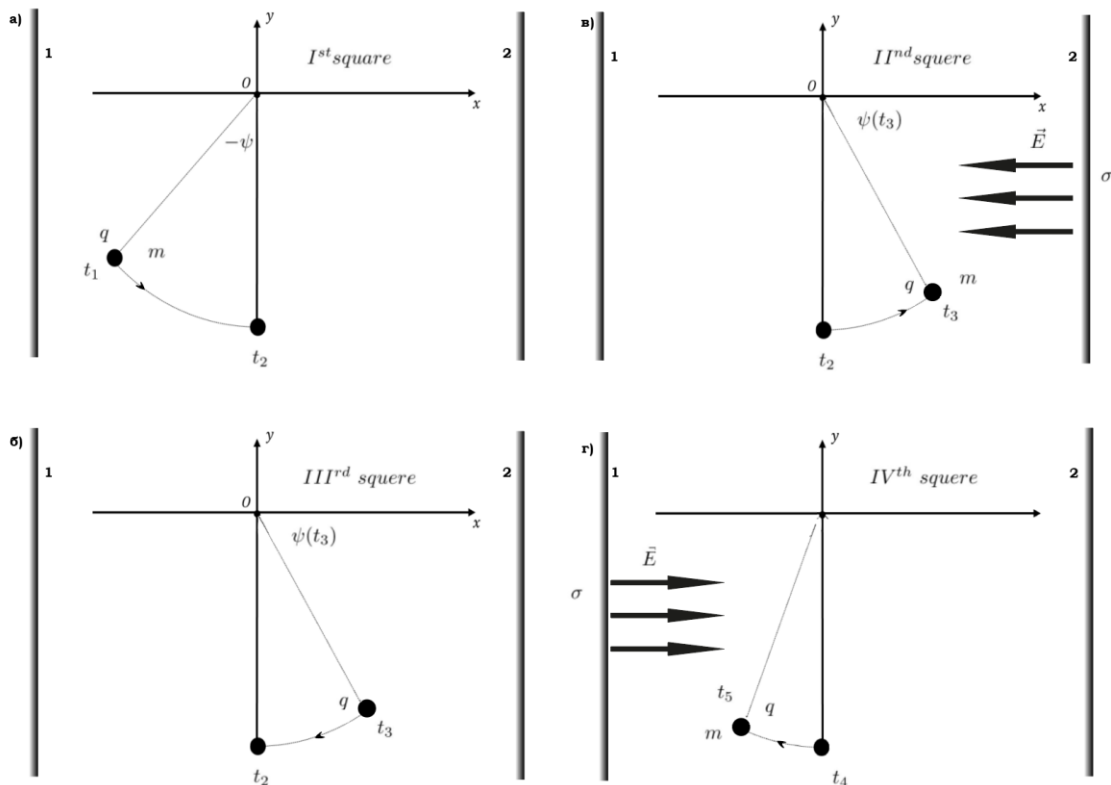


Рисунок 1 – этапы движения маятника

Период движения удобно разбить на 4 части: две из них соответствуют свободному опусканию маятника, когда пластины выключены, а две этапам движения в наведённом внешнем поле, навстречу которому поднимается маятник (см. Рис.1).

Таким образом, поставленная задача сводится к следующему: необходимо генерировать внешнее электрическое поле такого направления и такой продолжительности, чтобы кинетическая энергия системы снижалась. Система описывается небольшим набором величин: длина подвеса, масса, заряд маятника и поверхностная плотность заряда пластин. Для начала необходимо получить уравнения движения, а затем, выбрав начальные условия, посчитать время включения пластин численными методами. На каждом из четырёх этапов уравнение движения будет разное, так что расчёты нужно проводить последовательно, определяя начальные условия для нового этапа из предыдущего.

В результате нами показано, что предложенный механизм охлаждения может быть относительно просто реализован для подобных классических систем. Оценки показывают, что характер снижения кинетической энергии эффективен и подобный метод на уровне теоретической модели себя оправдал. В перспективе планируется применить готовую модель к уже реальным системам, например [4].

[1] Neuhaus L., Cooling a macroscopic mechanical oscillator close to its quantum ground state // Optics infobase conference papers. – 2017. – V. F73-QIM.

[2] Qiu L., Shomroni I., Kippenberg T.J., et al. Laser cooling of a nanomechanical oscillator to the zero-point energy // Physical review letters. – 2020. – V. 124, №17. – P. 173601.

[3] Munakata T., Rosinberg M.L. Feedback cooling, measurement errors, and entropy production // Cond-mat.stat-mech. – 2013. – V. 2013, №6. – P. 06014.

4 Arcizet O., Jacques V., Sirea A. et al. A single nitrogen-vacancy defect coupled to a nanomechanical oscillator // Nature physics. – 2011. – V. 7, №11. – P. 879-883.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК AGINS₂/ZNS И ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Осколкова Т.О., Орлова А.О.

Научный руководитель – д.ф.-м.н., доцент Орлова А.О.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

to.oskolkova@itmo.ru

За последние годы большое внимание исследователей привлекли полупроводниковые квантовые точки (КТ) – нанокристаллы, в которых движение носителей заряда ограничено во всех трех пространственных измерениях [1]. Уникальные квантово-размерные свойства КТ, наряду с их высокой химической стабильностью и возможностью функционализации поверхности [2], наделили КТ большим потенциалом применения в различных приложениях, начиная от разработки высокоэффективных солнечных панелей и дисплеев нового поколения [3] и заканчивая созданием перспективных платформ для диагностики и терапии заболеваний [4]. Особый интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения представляют собой нанокомпозиты на основе КТ и тетрапиррольных соединений, в частности, тетрафенилпорфирина (ТФП) – молекулы, обладающей способностью к генерации активных форм кислорода под действием внешнего излучения. В таких нанокомпозитах возможна реализация безызлучательного переноса энергии фотовозбуждения, которая может быть задействована на увеличение генерации активных форм кислорода тетрапиррольными соединениями [5]. В рамках данной работы предлагается исследовать закономерности переноса энергии в нанокомпозитах на основе молекул ТФП и КТ тройных соединений I-III-VI, зарекомендовавших себя как хорошая альтернатива классическим двойным нанокристаллам на основе халькогенидов кадмия.

В работе была разработана методика формирования нанокомпозитов на основе гидрофильных КТ тройных соединений AgInS₂/ZnS и гидрофобных молекул тетрафенилпорфирина (ТФП), включенных в полимерную матрицу. Анализ оптических свойств разработанных нанокомпозитов с использованием методов стационарной электронной и люминесцентной спектроскопии показал, что увеличение концентрации молекул ТФП в составе нанокомпозита сопровождается эффективным тушением люминесценции КТ и сенсбилизацией молекул ТФП. Данный результат может свидетельствовать о появлении дополнительного канала релаксации возбуждения, связанного с безызлучательным переносом энергии по механизму Фёрстера [3]. На основании анализа фотофизических свойств нанокомпозитов с различным соотношением компонент $n = \frac{S_{\text{ТФП}}}{S_{\text{КТ}}}$, была проведена оценка эффективности переноса энергии для серии образцов. Продемонстрировано, что при значениях $0.5 < n < 2$ наблюдается увеличение эффективности переноса энергии примерно с 30% до 34%, что согласуется с положением о том, что увеличение количества акцепторов приводит к появлению дополнительных путей релаксации энергии фотовозбуждения. Однако также было показано, что эффективность переноса энергии снижается до 27% в диапазоне $2.0 < n < 3.5$. Предполагается, что данные результаты могут быть связаны с образованием нелюминесцирующих агрегатов молекул ТФП при превышении порогового значения концентрации, соответствующей $n = 2$.

Стоит отметить, что природа люминесценции КТ AgInS₂ до сих пор не до конца изучена. Детальный спектрально-разрешенный анализ кинетики люминесценции сформированных нанокомпозитов может дать представление о механизмах безызлучательных процессов, протекающих в системе, а также привести к лучшему пониманию динамики рекомбинации КТ AgInS₂. Кинетика затухания люминесценции была исследована с помощью время-разрешенной люминесцентной микроскопии с применением линейки интерференционных фильтров с шириной полосы пропускания 10 нм. Анализ характерных времен затухания люминесценции нанокомпозитов позволил экспериментально оценить эффективность переноса энергии фотовозбуждения от КТ к молекулам ТФП в составе нанокомпозита. Было

получено, что эффективность данного процесса различается при различных значениях энергии КТ. Для объяснения данного наблюдения была предложена модель, основанная на существовании нескольких излучательных переходов в КТ $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$. В связи с этим, спектр люминесценции КТ был представлен совокупностью трех гауссовых функций, характеризующих различные излучательные переходы КТ. Так, энергия фотовозбуждения может безызлучательно быть передана с каждого из излучательных переходов доноров КТ к акцепторам ТФП. Продемонстрировано, что средняя эффективность переноса энергии, связанного с I переходом КТ, равняется приблизительно 27%, в то время как для II перехода это значение превышает 35%. Такой результат согласуется с положением о том, что эффективность переноса энергии по механизму Фёрстера напрямую зависит от степени перекрытия спектров поглощения акцептора и люминесценции донора [5].

Таким образом, в результате работы были разработаны биосовместимые наноконпозиты на основе КТ тройных соединений $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ и молекул ТФП в полимерной матрице. Проведено подробное исследование закономерностей безызлучательного переноса энергии фотовозбуждения в разработанных наноконпозитах. Анализ оптических свойств наноконпозитов показал, что эффективность безызлучательного переноса энергии различается для наблюдаемых у КТ $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ нескольких излучательных переходов и хорошо коррелирует с условием резонанса электронных переходов у донора и акцептора энергии согласно теории Фёрстера. Данные результаты могут быть использованы в дальнейших работах, посвященных квантовым нанокристаллам тройных соединений I-III-VI, которые уже сейчас находят применение в различных областях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания (Паспорт №2019-1080) и Программы «Клевер»: Совместные проекты Сколтеха, МФТИ и ИТМО.

1 Ekimov A.I., Efros A.L., Onushchenko A.A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals // *Solid State Communications*. – 1985. – V. 56. – № 11. – P. 921–924.

2 García de Arquer F.P., Talapin D.V., Klimov V.I., Arakawa Y., et al. Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges // *Science*. – 2021. – V. 373. – № 6555. – P. 8541.

3 Litvin A.P., Martynenko I.V., Purcell-Milton F., Baranov A.V., et al. Colloidal quantum dots for optoelectronics // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – V. 5. – № 26. – P. 13252–13275.

4 Martynenko I.V., Litvin A.P., Purcell-Milton F., Baranov A.V., et al. Application of semiconductor quantum dots in bioimaging and biosensing // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2017. – V. 5. – № 33. – P. 6701-6727.

5 Samia A. C. S., Dayal S., Burda C. Quantum dotbased energy transfer: perspectives and potential for applications in photodynamic therapy // *Photochemistry and photobiology*. – 2006. – T. 82. – № 3. – C. 617-625.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК ИЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ СВИНЦОВО-ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В РЕНТГЕНОВСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРАХ

Отпущенников Л.А.

Научный руководитель – к.х.н., научный сотрудник ИТМО Зеленков Л.Е.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
Университет ИТМО
leonid.otpushchennikov@ya.ru

Рентгеновские приборы используются во многих областях медицины и промышленности. Для их работы необходимы сцинтилляторы – устройства, способные переизлучать рентгеновское излучение в видимый спектр. Для их улучшения недавно было предложено использовать свинцово-галогенидные перовскиты – перспективные материалы, находящие применение в оптоэлектронике и фотовольтаике. За счёт большого зарядового числа у элементов в их составе они отлично подходят для поглощения рентгеновского излучения, из-за чего уменьшится доза облучения, необходимая для анализа. А их уникальные фотофизические свойства позволят повысить качество изображений и решать более широкий спектр задач. К тому же, из-за изготовления методами растворной химии, имеется возможность получения гибких сцинтилляторов на полимерных подложках [1-3].

Целью данной работы являлось нанесение плёночных покрытий из нанокристаллов свинцово-галогенидных перовскитов, пригодных для использования в рентгеновских сцинтилляторах.

Были апробированы 4 методики синтеза коллоидных растворов неорганических и органо-неорганических перовскитов, основанные на методе лиганд-опосредованного осаждения (ligand-assisted reprecipitation – LARP) и методе горячей инъекции. Определены фотофизические свойства и стабильность получаемых коллоидных растворов, проведены эксперименты для определения оптимального растворителя.

Из полученных нанокристаллов перовскита на стеклянные подложки наносились плёночные покрытия. Для лучшей адгезии плёнок к поверхности были подобраны оптимальные методики подготовки подложек с учётом особенностей растворов, полученных разными методами. Определены краевые углы смачивания подложек после различной подготовки. Апробированы методы нанесения на центрифуге, целевым-капиллярным методом и ножевым ракелем. Проведены многочисленные эксперименты по определению оптимальных параметров нанесения и условий формирования. Структура плёнок исследовались на атомно-силовом и сканирующем электронном микроскопах, благодаря чему удалось достичь детального понимания процессов формирования плёнок. Толщина определялась методом стилусной профилометрии.

Для определения возможности применения плёнок в сцинтилляторах исследовалась абсорбция и световыход ионизирующего излучения на рентгеновской установке. Благодаря оптимизации технологии нанесения, удалось улучшить сцинтилляционные свойства на 2 порядка. Для подтверждения возможности использования перовскитных покрытий в сцинтилляторах была проведена тестовая съёмка на рентгеновской установке (рисунок 1).

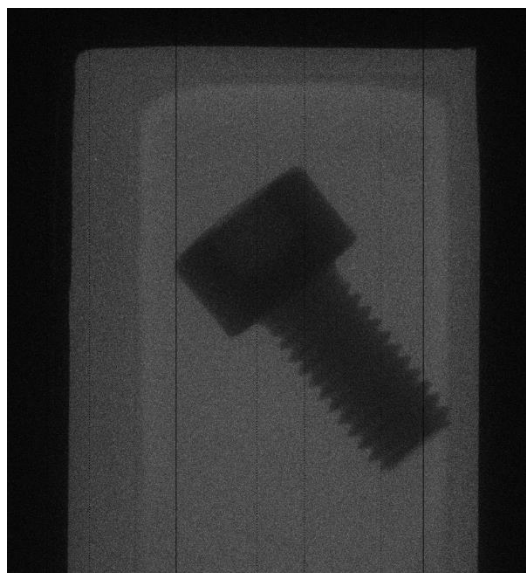


Рисунок 1 – Рентгеновское изображение болта, полученное при использовании плёнки из нанокристаллов CsPbBr₃ в качестве сцинтиллятора

В ходе работы синтезировано более 150 коллоидных растворов перовскитов и нанесено более 500 плёнок на стеклянных подложках. Отработана воспроизводимая технология синтеза коллоидных растворов нанокристаллов CsPbBr₃ и нанесения из них плёночных покрытий толщиной 50 мкм, пригодных для применения в рентгеновских сцинтилляторах. Плёнки с лучшими фотофизическими и сцинтилляционными свойствами были получены из нанокристаллов, синтезированных методом LARP, нанесены ножевым ракелем и высушены в сушильном шкафу при 50 °С.

1 Rowlands J. Material change for X-ray detectors // *Nature*. – 2017. – V. 550. – P. 47–48.

2 Tan Y., Mu G., Chen M., Tang X. X-ray Detectors Based on Halide Perovskite Materials // *Coatings*. – 2023. – V. 13, No 1. – P. 211.

3 Zhang Y., Sun R., Ou X., [et al.]. Metal Halide Perovskite Nanosheet for X-ray High-Resolution Scintillation Imaging Screens // *ACS Nano*. – 2019. Vol. 13, No. 2. – P.2520–2525.

САМОСБОРКА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ МЕТОДА ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Павлова А.А., Малеева К.А.

Научный руководитель – профессор, кандидат химических наук Смирнов Е.А.

Университет ИТМО
arinapavlova29@mail.ru

Пленки и покрытия из наночастиц являются ключевыми компонентами многих новых технологий благодаря их электрическим и оптическим свойствам. Для создания упорядоченных пленок наночастиц используют мягкие интерфейсы, такие как границы раздела жидкость-жидкость. С момента открытия Йогевом и Эфримой металлических гибких пленок в их работе в 1988 г. [1] было предпринято множество попыток улучшить процедуру синтеза и исследовать свойства таких пленок [2, 3, 4].

В этой работе мы представляем простой подход к самосборке наночастиц (НЧ) золота без функционализации НЧ или использования ковалентных линкернов. Самосборка происходит за счет молекул тетрагидрофурана (ТГФ) в органической фазе (дихлорэтане) при контакте с цитратными НЧ, синтезированными по методу Френса [6], при сильном перемешивании в эмульсии, что приводит к образованию непрерывной блестящей пленки золота [5]. Полученные сборки НЧ золота могут самовосстанавливаться после процесса повторного диспергирования.

Коллоидные растворы наночастиц были охарактеризованы с помощью спектроскопии в видимой области и динамического светорассеяния. Оба метода показали, что наночастицы имеют средний диаметр от 14 до 58 нм, при этом стабильны, так как дзета-потенциал не превышал -25-30 мВ.

Далее такие пленки упорядоченных наночастиц предлагается использовать в рамановской спектроскопии для усиления слабого сигнала рассеяния. Перенос плотноупакованных пленок осуществляли с помощью метода Drain-to-Deposit [7] и аквапринта на твердые подложки (кремний, пластик, ИТО и т.д.). При этом морфология полученных подложек была исследована методом сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии.

Усиливающие свойства подложек исследовали с помощью красителя родамин 6Ж, добавление которого приводит к появлению характерных пиков усиленного рамановского рассеяния. Расчёт коэффициентов усиления (КУ) по линиям 1508 см^{-1} и 1360 см^{-1} даёт $\sim 10^3$ для наночастиц диаметром 17 нм и $\sim 10^4$ для больших наночастиц (44 нм). Дальнейшая работа будет посвящена усовершенствованию методики, увеличению коэффициента усиления и тестированию подложек с природными фенольными соединениями.

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (№22-73-00206).

1. Yogev D., Efrima S. Raman scattering from silver metal liquidlike films //The Journal of Physical Chemistry. – 1988. – Т. 92. – №. 20. – С. 5761-5765.
2. Yogev D., Deutsch M., Efrima S. Structural studies of silver metal liquid-like films //The Journal of Physical Chemistry. – 1989. – Т. 93. – №. 10. – С. 4174-4179.
3. Kowalczyk B., Lagzi I., Grzybowski B. A. “Nanoarmoured” droplets of different shapes formed by interfacial self-assembly and crosslinking of metal nanoparticles //Nanoscale. – 2010. – Т. 2. – №. 11. – С. 2366-2369.
4. Wang D., Duan H., Möhwald H. The water/oil interface: the emerging horizon for self-assembly of nanoparticles //Soft Matter. – 2005. – Т. 1. – №. 6. – С. 412-416.
5. Smirnov E. et al. Gold metal liquid-like droplets //ACS nano. – 2014. – Т. 8. – №. 9. – С. 9471-9481.
6. Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse

gold suspensions //Nature physical science. – 1973. – T. 241. – №. 105. – C. 20-22.

7. Yang G., Hallinan D. T. Self-assembly of large-scale crack-free gold nanoparticle films using a ‘drain-to-deposit’ strategy //Nanotechnology. – 2016. – T. 27. – №. 22. – C. 225604.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ДИНАМИКИ ЭНДОЦИТОЗА

Петров Н.С.

Научный руководитель – PhD, Дададжанов Д.Р.

Международный научно-образовательный центр физики наноструктур, Университет ИТМО
n.s.petrov110@yandex.ru

Использование наноматериалов в качестве особых инструментов исследования биологических структур на сегодняшний день имеет высокий потенциал. Наночастицы благородных металлов могут применяться не только как мишени для фототермической терапии, но и в качестве маркеров в исследованиях клеточных структур [1,2]. Благодаря локализованному поверхностному плазмонному резонансу в наночастицах наночастиц становится возможным изучить механизмы и кинетику протекания эндоцитоза. Резонансные колебания свободных поверхностных носителей зарядов наночастиц в результате внешнего электромагнитного воздействия во многом зависят не только от геометрических характеристик частиц, но и от диэлектрической проницаемости окружающей среды. Благодаря различиям между диэлектрическими проницаемостями внеклеточной среды и билипидного слоя клетки измерение спектрального сдвига ЛППР с помощью методов абсорбционной спектроскопии в дальнем поле делает возможным измерение положения металлических наночастиц относительно границы раздела двух биологических сред [3], тем самым позволяя исследовать механизмы и кинетику протекания эндоцитоза. Поэтому исследование процесса эндоцитоза металлических наночастиц и их кинетики поглощения вызывает значительный интерес как с физической, так и с биомедицинской точки зрения. Основная цель этой работы заключается в определении закономерностей эндоцитоза наночастиц в зависимости от их материала и размера с помощью численных методов.

В данной работе были исследованы золотые и серебряные наносферы с различным размером. Диэлектрическая проницаемость серебра и золота были взяты из экспериментальной работы для объемного материала P. V. Johnson и R. W. Christy [4]. Оптические свойства наносфер серебра и золота были изучены с помощью метода конечных элементов, встроенного в программное обеспечение COMSOL Multiphysics®. Для изучения эндоцитоза наносфер была смоделирована сфера радиусом 250 нм и толщиной стенки 10 нм с показателем преломления $n=1.4$, имитирующая билипидный слой клеточной мембраны. Были изучены спектры сечения поглощения, рассеяния и экстинкции наносфер при переходе из клеточной питательной среды ($n=1.33$) во внутриклеточную среду ($n=1.37$) через тонкий слой мембраны. Радиус наносфер варьировался от 5 нм до 50 нм.

В результате проделанной работы были получены зависимости максимумов ЛППР от положения серебряных и золотых наночастиц в ходе моделирования эндоцитоза из питательной среды в клетку. Было показано, что при прохождении золотых и серебряных наночастиц через клеточную мембрану наблюдается спектральный сдвиг ЛППР в длинноволновую область. Наибольшим смещением порядка 15.5 нм обладает серебряная наносфера с радиусом 40 нм при возбуждении дипольной моды. Также было установлено, что при приближении металлической наносферы наблюдается расщепление ЛППР, которое впоследствии снимается, когда наночастица находится во внутриклеточной среде. Наибольшее расщепление достигается также у дипольного резонанса серебряной наносферы с радиусом 40 нм и достигает порядка 3.5 нм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-72-10057

- 1 Kim M., Lee J. H., Nam J. M. Plasmonic photothermal nanoparticles for biomedical applications //Advanced Science. – 2019. – T. 6. – №. 17. – C. 1900471.
- 2 Manrique-Bedoya S. et al. Computational Modeling of Nanoparticle Heating for Treatment Planning of Plasmonic Photothermal Therapy in Pancreatic Cancer. – 2019.
- 3 Baryshnikova K. V., Petrov M. I., Vartanyan T. A. Plasmon nanoruler for monitoring of transient interactions //physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters. – 2015. – T. 9. – №. 12. – C. 711-715.
- 4 Johnson P. B., Christy R. W. Optical constants of the noble metals //Physical review B. – 1972. – T. 6. – №. 12. – C. 4370.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ g-C₃N₄ ИЗ МЕЛАМИНБАРБИТУРАТА И ЕГО ПРЕКУРСОРОВ

Пярниц Д.Ю., Юрова В.Ю.

Научный руководитель – д. х. н., Смирнов Е.А.

Университет ИТМО

pyarnits@infochemistry.ru

В свете нарастающих глобальных экологических проблем, таких как загрязнение воды и истощение традиционных источников топлива, актуальным становится исследование и разработка экологически безопасных, селективных, надежных и экономически эффективных фотокаталитических материалов [1].

В данном исследовании особое внимание уделяется графитовому карбонитриду (g-C₃N₄) как многообещающему альтернативному фотокатализатору [2,3], обладающему фотокаталитическими свойствами при воздействии видимого света [4]. Однако у g-C₃N₄ имеются некоторые недостатки, такие как быстрая рекомбинация и недостаточная площадь поверхности.

Цель данного исследования заключается в разработке нового способа синтеза фотокаталитического материала на основе меламинабарбитурата и его предшественников. В рамках исследования были поставлены задачи синтеза графитового карбонитрида при различных условиях, исследования морфологии и кристаллической структуры g-C₃N₄, сравнительной оценки их фотокаталитической активности, а также разработки гибридного фотокаталитического материала на основе g-C₃N₄ для повышения фотокаталитической активности.

Для достижения поставленных целей исследования используются различные методы анализа, включая сканирующую электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ, оценку фотокаталитической активности на основе разложения родамина Б и анализ спектров поглощения. Кроме того, разрабатывается технология получения тонких пленок g-C₃N₄ на поверхностях ФТО и титана с целью повышения фотокаталитической активности.

Результаты данного исследования позволят получить новые композитные фотокаталитические материалы с улучшенными свойствами, которые могут быть применены в различных областях для эффективного использования солнечной энергии, включая очистку воды и преобразование энергии.

В ходе исследования был разработан инновационный метод получения нитрида углерода (g-C₃N₄) из барбитурата меламина, успешно снизив температуру синтеза с 550°C [5] до 350°C. Термогравиметрический и дифференциально-сканирующий анализы подтвердили, что оптимальная температура синтеза g-C₃N₄ из барбитурата меламина составляет 350°C. Два эндотермических пика при 335 и 361°C соответствуют процессу деаммонированию и последующей термической конденсации.

Проведен сравнительный рентгеноструктурный анализ синтезированных образцов, полученных из меламинабарбитурата и меламина при температуре 550°C. Результаты показали заметный пик (002) для g-C₃N₄, синтезированного из барбитурата меламина, в то время как g-C₃N₄, синтезированный из меламина, демонстрировал характерные пики при (100) и (002). Отсутствие пика (100) в g-C₃N₄ из меламинабарбитурата указывает на его триазиную структуру. Значительные изменения в структуре образца, свидетельствующие о термической конденсации и выделении аммиака, наблюдались при температурах 340°C и выше.

Инфракрасная спектроскопия подтвердила структуру синтезированного g-C₃N₄ из барбитурата меламина. Кроме того, спектры показали изменения интенсивности пиков в диапазоне 1000–1700 см⁻¹, что указывает на протекание реакций термической конденсации.

Фотокаталитическую активность оценивали на основе разложения родамина В. Было проведено сравнение с обычным g-C₃N₄, синтезированным из меламина при 550°C. Было обнаружено, что фотокаталитическая активность образца полученного из барбитурата

меламин была ниже. Однако после синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ из смеси барбитурата меламин и мочевины фотокаталитическая активность значительно улучшилась.

В результате проведенного исследования были получены следующие важные выводы. Во-первых, был разработан новый и упрощенный метод синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на основе триазиновых колец из меламин барбитурата. Этот метод позволил сократить время синтеза до 1 часа и требуемую температуру до 350°C . Во-вторых, путем объединения образцов меламин-барбитурата и мочевины было достигнуто увеличение размеров триазиновых колец, что открыло возможности для легирования и усиления фотокаталитической активности $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Морфология поверхности и кристаллическая структура $g\text{-C}_3\text{N}_4$ была изучена с использованием сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Было обнаружено, что поверхность $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученного из меламин барбитурата, начинает разрушаться при температурах выше 360°C .

Наблюдаемая более низкая фотокаталитическая активность $g\text{-C}_3\text{N}_4$ может быть объяснена более широкой шириной запрещенной зоны, составляющей 3,5 эВ, что превышает ожидаемое значение в 2,7 эВ. Для улучшения фотокаталитических свойств может потребоваться использование источника излучения в диапазоне 335–350 нм.

Кроме того, была разработана технология получения тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на поверхностях фторсодержащего оловооксида (FTO) и титана. Анализ с помощью сканирующей электронной микроскопии подтвердил однородную структуру полученных пленок по всей поверхности.

Литература

1. Kamegawa T., Shimizu Y., Yamashita H. Superhydrophobic surfaces with photocatalytic self-cleaning properties by nanocomposite coating of TiO_2 and polytetrafluoroethylene // *Advanced Materials*. Wiley Online Library, 2012. Vol. 24, № 27. P. 3697–3700.
2. Tahir N. et al. Metal oxide-based ternary nanocomposites for wastewater treatment. 2021. P. 125–148.
3. Thomas A. et al. ChemInform Abstract: Graphitic Carbon Nitride Materials: Variation of Structure and Morphology and Their Use as Metal-Free Catalysts // *Journal of Materials Chemistry*, v.18, 4893-4908 (2008). 2008. Vol. 40.
4. López-Salas N., Albero J. C_xN_y : New Carbon Nitride Organic Photocatalysts // *Frontiers in Materials* . 2021. Vol. 8.
5. Xie Q. et al. Regulating Intermediate Concentration to Synthesize Highly Crystalline $g\text{-C}_3\text{N}_4$ under Spontaneous Ultrahigh Pressure // *ChemNanoMat*. Wiley Online Library, 2023. P. e202300102.

ГИБРИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК И НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ GaP

Ридер М.А.¹, Большаков А.Д.^{2,3}, Ефимова А.А.¹, Захаров В.В.¹, Орлова А.О.¹
Захаров В.В. – к.ф.-м.н.

¹ Национальный исследовательский Университет ИТМО, Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук

³ МФТИ, Физтех, Долгопрудный, Россия
Riderm24@mail.ru

Введение: Системы, состоящих из нитевидных нанокристаллов (ННК) и локализованных на их поверхности углеродных точек (УТ) имеют потенциал для применения в качестве сенсоров для регистрации оптического излучения определённых длин волн. В работе [1], подобные системы изучались для применения в фотокаталитических технологиях. В работе [2], системы из нановискеров и углеродных точек рассматривались для создания фотоанодов.

Углеродные точки способны поглощать свет в широком спектральном диапазоне и при определенных условиях инжектировать электроны в нитевидные нанокристаллы. Благодаря такому взаимодействию будет изменяться проводимость ННК, что позволяет регистрировать даже небольшие оптические отклики. В работах [3,4] авторы представляют прототип подобных фотодетекторов.

Основная часть: В данной работе изучались методы формирования гибридных наноструктур на основе углеродных точек и нитевидных нанокристаллов GaP, а также их перенос на горизонтальную подложку. Исследовались оптические, электрофизические и морфологические свойств структур ННК/УТ. В работе использовались «синие» и «красные» углеродные точки (С-УТ и К-УТ), синтезированные гидротермальным методом и нитевидные нанокристаллы (ННК) из фосфида галлия со средней длиной 20 мкм и диаметром 150 нм с каплей Ga на вершине.

Были получены флуоресцентные изображения и изображения в проходящем свете систем ННК/УТ, а также проанализированы локальные спектры интенсивности люминесценции углеродных точек в созданных системах (Рис. 1а). Также были получены трехмерные флуоресцентные изображения массива ННК на ростовой подложке с равномерно распределенными УТ (Рис. 1б), СЭМ изображения и измерена кинетика люминесценции систем.

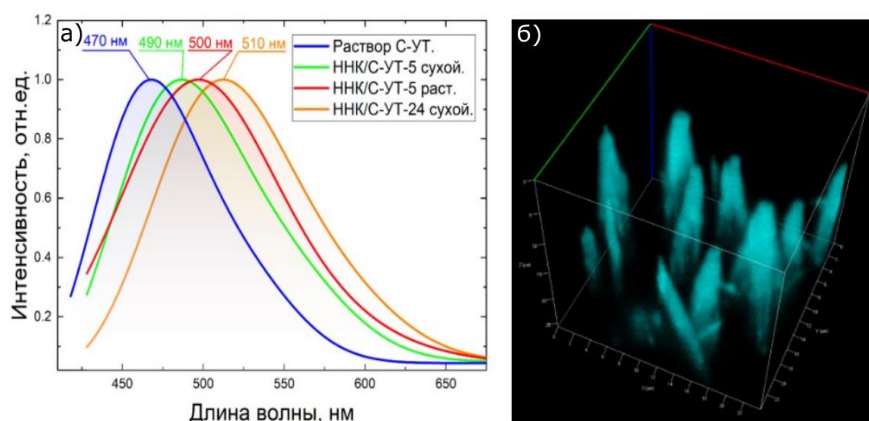


Рисунок 1 – а) Спектры интенсивности люминесценции систем ННК/С-УТ. б) Флуоресцентное 3D изображение гибридной наноструктуры ННК/С-УТ на ростовой подложке, возбуждение 405 нм, объектив 50х/0,95

Кинетика люминесценции была исследована при помощи люминесцентного микроскопа MicroTime 100. Кинетика люминесценции раствора К-УТ, середины и конца одиночной гибридной наноструктуры ННК/К-УТ представлена на рисунке 2.

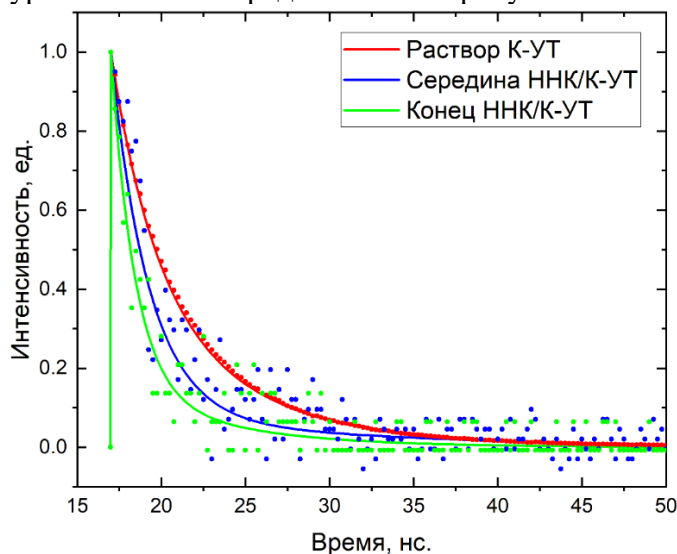


Рисунок 2 – Кинетика люминесценции раствора К-УТ и системы ННК/К-УТ на конце и в середине структуры

Заключение: В результате исследования было выявлено, что оптимальным методом сопряжения является нанесение раствора УТ на вертикально ориентированный массив ННК с последующим высушиванием в течение пяти часов. А перенос одиночных наноструктур путем соприкосновения ростовой подложки с ННК/УТ с предметным стеклом, позволяет создать одиночные гибридные наноструктуры, не изменяя их оптические свойства.

Сравнение спектров интенсивности люминесценции растворов УТ и наноструктур показало, что УТ агрегируют на ННК, что приводит к уширению и смещению полос люминесценции в длинноволновую область.

В структурах ННК/УТ наблюдается уменьшение времен жизни и усиление люминесценции на концах ННК, что подтверждают люминесцентные изображения и измерение кинетики люминесценции. Данное явление объясняется эффектом Парселла.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, госзадание № 2, с. 2019-1080 при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, грант 08-08.

Список используемых источников:

- 1 Chen Z. et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic activities of 0D/1D heterojunction carbon quantum dot modified CdS nanowires // Chinese Journal of Catalysis. — 2018. — V. 39. — P. 841—848.
- 2 Xu X. et al. Surface states engineering carbon dots as multi-band light active sensitizers for ZnO nanowire array photoanode to boost solar water splitting // Carbon. — 2017. — V. 121. — P. 201—208.
- 3 Yin C. et al. Enhancing the sensitivity of flexible acoustic wave ultraviolet photodetector with graphene-quantum-dots decorated ZnO nanowires // Sensors and Actuators A. — 2021. — V. 321. — P. 112590.
- 4 Shen X. et al. Enhanced performance of flexible ultraviolet photodetectors based on carbon nitride quantum dot/ZnO nanowire nanocomposites // Mater. Res. Express. — 2019. — V. 6. — P. 045002.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ХИРАЛЬНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

Соловьева Е.О., Старовойтов А.А.

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Старовойтов А.А.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

eugeniasoloveva11@gmail.com

В последние годы все больше исследований направлено на изучение люминесцентных наноматериалов, таких как квантовые точки, металлические кластеры и материалы, легированные редкоземельными ионами, для создания высокочувствительных устройств в различных областях от фотоники до биомедицины. Нанокристаллы (НК), легированные лантаноидами, представляют исключительный интерес благодаря своим уникальным свойствам: высокой эффективности люминесценции, узкими спектрами эмиссии, длительным временем жизни в возбужденном состоянии, и большими значениями стоксовых сдвигов [1]. Новой особенностью нанокристаллов с редкоземельными ионами является хиральность. Хиральность — это геометрическая характеристика, согласно которой структура объекта не совпадает с его зеркальным отображением. Поэтому люминесцентные хиральные НК на основе лантаноидов являются перспективными системами для изучения спонтанного нарушения симметрии и явления направленного усиления хиральности [2,3].

В данной работе были исследованы оптические свойства хиральных НК фосфата тербия $TbPO_4$ легированных ионами редкоземельных металлов, полученных с помощью коллоидного синтеза в присутствии левовращающего энантиомера винной кислоты $L-C_4H_6O_6$. Для синтеза нанокристаллов на основе $TbPO_4$ было подготовлено два водных раствора. Один из них раствор соляной и винной кислоты с добавлением $TbCl_3$ и $EuCl_3$ в молярном соотношении 95:5%, другой представляет собой раствор гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 с добавлением соляной кислоты. Оба раствора нагревались, перемешиваясь, в течение 30 минут до достижения температуры синтеза около $70^\circ C$. Затем второй раствор быстро добавили в первый. Добавление раствора фосфата к раствору с ионами Tb^{3+} приводило к осаждению НК $TbPO_4$, что сопровождалось помутнением раствора со временем. Синтез НК фосфата гадолиния $GdPO_4$ происходил аналогичным образом, только в качестве прекурсоров были использованы $GdCl_3$, $TbCl_3$ и $YbCl_3$ в молярном соотношении 65:30:5 %.

В ходе экспериментов по синтезу НК $GdPO_4$ легированных ионами тербия Tb^{3+} и иттербия Yb^{3+} было показано влияние чистой L -винной кислоты на формирование хиральности, полученных нанокристаллов. Для исследования оптической активности НК использовали установку для измерения люминесценции с круговой поляризацией, которая представляет собой разность интенсивностей между левополяризованным и правополяризованным излучением $CPL=I_L-I_R$. На рис.1 представлены спектры люминесценции НК $GdPO_4$ легированных ионами Tb^{3+} .

На Рис.1(А) на спектре люминесценции с круговой поляризацией (синяя кривая) видно, что НК синтезированные без использования винной кислоты представляют рацемическую смесь и не обладают оптической активностью. Напротив, на графике Рис.1(Б) на спектре CPL наблюдается избыток правовращающих энантиомеров НК при использовании в синтезе L - энантиомера винной кислоты.

В спектрах люминесценции НК $TbPO_4$, легированных ионами Eu^{3+} , показано, что наиболее интенсивные пики соответствуют эмиссии ионов Eu^{3+} . На основании результатов исследований, проведенных научной группой профессора Марковича, представленных в работе [3], можно контролировать избыток энантиомеров одной из поляризаций НК используя определенный энантиомер винной кислоты. На основании этого можно сказать, что использование определенного энантиомера винной кислоты направленно создает хиральность кристаллов определенной ориентации. Причем комбинация ионов редкоземельных металлов Tb/Eu была выбрана, поскольку ионы тербия поглощает более эффективно, чем ионы европия,

при выбранной длине волны возбуждения 365 нм, передавая энергию излучающей легирующей примеси ионов европия.

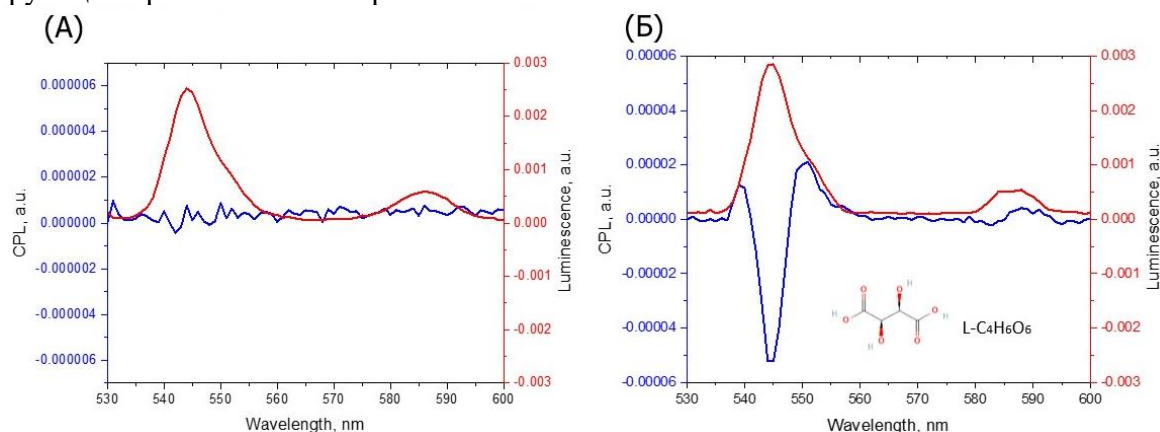


Рис.1. Спектры люминесценции и люминесценции с круговой поляризацией ($\lambda_{ex} = 365$ нм) НК $GdPO_4$ легированные ионами Tb^{3+} : (А) синтезированных, без использования винной кислоты, (Б) синтезированных, с использованием L-винной кислоты

В результате данной работы были синтезированы и изучены люминесцентные свойства хиральных нанокристаллов $GdPO_4$ и $TbPO_4$, легированных различными редкоземельными ионами. Показано влияние энантиомера винной кислоты на усиление хиральности нанокристаллов с ионами лантаноидов. Полученные результаты имеют фундаментальный и прикладной интерес в области нанотехнологий и биомедицины.

1 Sarkar, D. Design of Lanthanide-Doped Colloidal Nanocrystals: Applications as Phosphors, Sensors, and Photocatalysts / Debashrita Sarkar, Sagar Ganguli, Tuhin Samanta, Venkataramanan Mahalingam // *Langmuir*. — 2019. — Vol. 35, No. 19. — PP. 6211–6230.

2 Hananel, U. Spontaneous and directed symmetry breaking in the formation of chiral nanocrystals / Uri Hananel, Assaf Ben-Moshe, Haim Diamant, Gil Markovich // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* — National Academy of Sciences, 2019. — Vol. 166, No. 23. — PP. 11159–11164.

3 Vinegrad, E. Determination of Handedness in a Single Chiral Nanocrystal via Circularly Polarized Luminescence / Eitam Vinegrad, Uri Hananel, Gil Markovich, Ori Cheshnovsky // *ACS Nano*. — American Chemical Society, 2019. — Vol. 13, No. 1. — PP. 601–608.

НАНОСЕТИ, СПОСОБНЫЕ «УЛАВЛИВАТЬ» СВЕТ: КРИОГЕННЫЙ СИНТЕЗ И 3D-МОДЕЛИРОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОЛЯ

Степанов М.Е.¹, Хоркина С.А.¹, Матюшенко В.И.², Карабулин А.В.³, Наумов А.В.¹

¹ Московский педагогический государственный университет, Россия, Москва

² Филиал федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН в г. Черноголовке, Черноголовка, Россия

³ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
Stepanov_me@mail.ru

Пожалуй, не будет преувеличением сказать, что основную часть информации о мире мы получаем так или иначе с помощью света. Начиная с современных видов наноскопии, позволяющими узнать положение отдельных молекул и даже химических связей в них [1], и до изучения далёких космических событий, сегодня мы многое можем узнать, используя свет. Кроме того, существуют вполне реальные перспективы по использованию света в коммуникациях, в том числе для обработки и передачи информации [2]. Исследованиями в этой области занимается наука фотоника, названная так по аналогии с электроникой. При этом интересной возможностью является использование наноструктур, позволяющих превзойти дифракционный предел и на наноуровне передать/погасить/усилить световой сигнал. Подходы к задаче использования взаимодействия света и нановещества сведены в свою очередь в раздел фотоники под названием плазмоника. Представленной работой авторы вносят свой вклад в развитие этой науки на примере исследования необычных нанобъектов - разветвленных неупорядоченных металлических наносетей, - выращенных необычным способом - криогенным лазерным синтезом.

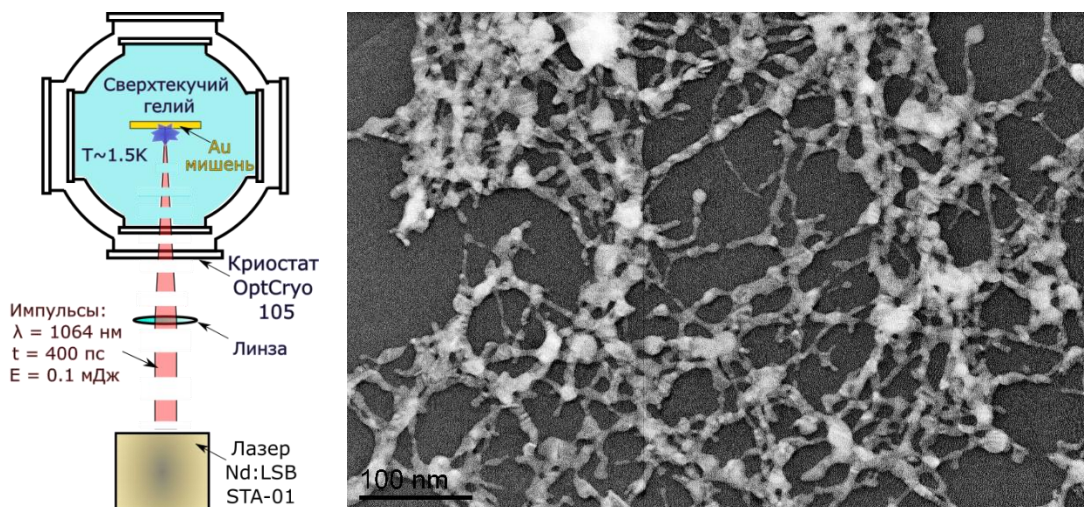


Рисунок 1 – Слева: схема криогенного синтеза наносетей. Справа: изображение золотой наносети, полученное на просвечивающем электронном микроскопе (в инвертированных цветах)

Сегодня можно найти лишь небольшое число работ [3], посвящённых проблеме оптических свойств сложных разупорядоченных наноструктур, в то время как они могут представлять как фундаментальный, так и прикладной интерес. Фундаментальная задача состоит в том, чтобы понять, как сложное и нерегулярное локальное окружение создает условия для концентрирования световой энергии на наноуровне, какие у этого процесса есть закономерности и особенности. В плазмонике принято говорить о ближнем поле, в котором локализуется (“улавливается”) свет при взаимодействии с нанобъектами. Дело в том, что это ближнее поле не только крайне чувствительно к природе материалов и их геометрии (то есть их положению и форме), но и обнаруживает коллективные эффекты при наличии рядом более

одного нанобъекта. В последнем случае возникает сложная картина взаимодействия падающих и наведённых полей, рождающих особые области концентрации электромагнитного поля – области, которые в литературе получили название «горячие точки». Физически, взаимодействие света и нановещества в нашем случае носит резонансный характер, поскольку обусловлено коллективными колебаниями свободных электронов, ограниченных поверхностью наночастиц, что создает быстро спадающие с расстоянием и не распространяющиеся ближние поля (отсюда название «локализованный поверхностный плазмонный резонанс»). Практический интерес к изучению свойств таких нанобъектов заключается в том, что поскольку взаимодействие с внешним световым полем носит резонансный характер, то есть проявляется в определённом диапазоне длин волн, то эффект оказывается ограниченным спектрально. Для золотых шарообразных наночастиц это ограничение выпадает на видимую часть спектра, что и обусловило наш интерес к золотым наноструктурам. Однако, для разупорядоченных структур это условие становится слабее, поскольку в их составе можно встретить всевозможные варианты геометрии, а значит всевозможные резонансные условия. Это даёт возможность для получения эффекта широкополосного усиления света разупорядоченными наноструктурами, что и послужило предметом для исследования.

Метод получения таких золотых разупорядоченных наносетей заключался в криогенном лазерном коллоидном синтезе (Рисунок 1). Суть метода состоит в том, чтобы с помощью коротких лазерных импульсов высвободить с поверхности золотой мишени нанокластеры золота, которые при попадании в сверхтекучий гелий, окружающий мишень, самоорганизуются до наносети [4]. После синтеза и отогрева криостата образцы, собранные на специальной подложке, переносились в просвечивающий электронный микроскоп - микроскопия золотой наносети приведена на Рисунке 1. Как показывает люминесцентная микроскопия, образцы проявляют небольшие усиления Рамановского рассеяния света органических молекул в видимой области. Чтобы лучше разобраться в процессе усиления на наших наноструктурах было проведено численное 3D-моделирование плазмонных свойств нанобъектов в программе COMSOL Multiphysics. Разработанным подходам и результатам этого моделирования посвящена основная часть доклада.

Работы по лазерной селективной спектроскопии наноматериалов (АН и ИЕ) относятся к теме Государственного задания Московского Педагогического Государственного Университета (МПГУ) «Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике» при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (АААА-А20-120061890084-9) совместно с Центром коллективного пользования «Структурная диагностика материалов» Федерального исследовательского центра РАН «Кристаллография и фотоника».

Также авторы являются членами ведущей научной школы Российской Федерации «Оптико-спектральная наноскопия квантовых объектов и диагностика перспективных материалов» (грант Президента РФ НШ-776.2022.1.2).

1. Schermelleh L., Ferrand A., Huser T., Eggeling C., Sauer M., Biehlmaier O., Drummen G. P. C. Super-resolution microscopy demystified // *Nat Cell Biol.* – 2019. – Т. 21, № 1. – С. 72-84.
2. Amiri I. S., Azzuhri S. R. B., Jalil M. A., Hairi H. M., Ali J., Bunruangses M., Yupapin P. Introduction to Photonics: Principles and the Most Recent Applications of Microstructures // *Micromachines* (Basel). – 2018. – Т. 9, № 9.
3. Zhang X. Y., Zhang T., Zhu S. Q., Wang L. D., Liu X., Wang Q. L., Song Y. J. Fabrication and spectroscopic investigation of branched silver nanowires and nanomeshworks // *Nanoscale Res Lett.* – 2012. – Т. 7, № 1. – С. 596.
4. Gordon E. B., Stepanov M. E., Kulish M. I., Karabulin A. V., Matyushenko V. I., Khodos I. I. The nanowires growth by laser ablation of metals inside rotating superfluid helium // *Laser Physics Letters.* – 2019. – Т. 16, № 2.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ДИФФУЗИИ В ПОЛИМЕР

Фандеев. А.А., Дададжанов Д.Р., Гладских И.А.

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Старовойтов А.А.

Университет ИТМО

sluharex@gmail.ru

Металлические наночастицы, поддерживающие локализованный поверхностный плазмонный резонанс, нашли применение во многих областях науки и техники [1-3]. Эти частицы способны резонансно усиливать плотность электромагнитного излучения вблизи поверхности частиц за счет коллективных колебаний электронов в металле. Частицы могут осаждаться на поверхности пленок или проникать в них, в медицинских приложениях частицы могут проходить через клеточную мембрану, при этом частота и свойства резонансов сильно зависят от положения частицы. Плазмонные моды в частицах, расположенных достаточно далеко (по сравнению с длиной волны возбуждающей электромагнитной волны) от границы раздела сред, исследовались ранее в случаях различных симметрий и конфигураций [4,5], однако не было уделено достаточного внимания случаю, когда частица расположена на границе раздела различных сред, несмотря на то, что этот случай обычно имеет место на практике.

В данной работе проводится экспериментальное исследование локализованного поверхностного плазмонного резонанса в сферических наночастицах серебра при их переходе из одной диэлектрической среды в другую. Целью работы является установление частот поверхностного плазмонного резонанса и их зависимости от положения металлической наносферы относительно границы раздела.

Контроль изменения частоты плазмонного резонанса позволяет определять диффузию наночастицы через границу интерфейса двух сред с разной диэлектрической проницаемостью.

В качестве границы раздела двух сред была выбрана граница воздух-полистирол ввиду большой разницы в показателях преломления (и, соответственно, в значениях диэлектрической проницаемости), что способствует большему смещению частоты плазмонного резонанса металлических наночастиц при смене окружения. Гранулы полистирола были растворены в толуоле, концентрация составила 1 весовой процент. Раствор был фильтрован через мембрану политетрафторэтилена и нанесен на предметное стекло статическим спинкоутингом при вращении 4000 оборотов минуту в течение 60 секунд, с последующей просушкой образцов на воздухе в течение часа и отжига при температуре 115 градусов в течение 12 часов. Чтобы локализованный поверхностный плазмонный резонанс был легко наблюдаем, действительная часть проницаемости наносферы $\epsilon(\omega)$ должна быть отрицательной, а ее мнимая часть должна быть мала. По этой причине серебро является предпочтительным материалом для получения хорошо детектируемых смещений в видимом диапазоне [6]. Рост пленки серебра эквивалентной толщины 0,5 нм осуществлялось по островковому механизму Волмера-Вебера, что привело к формированию на поверхности серебряных наночастиц диаметром 10-20 нм и подтверждается появлением плазмонного резонанса с максимумом на длине волны 420 нм. Изначально планировалось наносить методом спин-коатинга или напыливания наночастицы на поверхность слоя полимера из коллоидного водного раствора, полученного методом химического синтеза или лазерной абляции. Однако, из-за малой смачиваемости поверхности раствором и высокой агрегации частиц, был выбран метод физического вакуумного осаждения. Полученная конструкция в виде предметного стекла, с нанесенной пленкой и осажденными наночастицами серебра была разделена на несколько образцов, каждый из которых подвергался разной термической обработке. Образец №1 прогревался при 70°C в течении 10 мин, что привело к увлечению пластичности полистирола и диффузии частиц в полимер. Это подтверждается смещением длины волны плазмонного резонанса на 4 нм – с 420 до 424 нм за счет изменения диэлектрической проницаемости среды вокруг частицы. Повышение температуры до 130

градусов в течении 10 минут показали, что спектр плазмонного резонанса смещается в коротковолновую область с 420 нм, до 417 нм, что объясняется отжигом металлических наночастиц. Образец №2 облучался непрерывным полупроводниковым лазером Kvant (375 нм, 40 Вт) в течении часа в полосе плазмонного резонанса, что привело к нагреву частиц, увеличению пластичности полистирола и их погружению в полимер. Пик плазмонного резонанса сместился с 420 нм до 429 нм.

Проведён модельный эксперимент по мониторингу частоты поверхностного плазмонного резонанса в зависимости от положения металлической наночастицы относительно границы раздела. Результаты данного исследования могут быть полезны при создании плазмонной нанолинейки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-72-10057.

Список использованных источников:

1. Климов В.В. Наноплазмоника // Успехи физических наук. – 2008. – Т. 178. – 875–880.
2. Gorman T., Naxha S. Design and optimisation of integrated hybrid surface plasmon biosensor // Optics Communications. – 2014. – V. 325. – P. 175-178.
3. Sharma N. K., Yadav S., Sajal V. Theoretical analysis of highly sensitive prism based surface plasmon resonance sensor with indium tin oxide // Optics Communications. – 2014. – V. 318 – P. 74–78.
4. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – V. 107. – P. 668-677.
5. Amendola V., Bakr O.M., Stellacci F. A Study of the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles by the Discrete Dipole Approximation Method: Effect of Shape, Size, Structure, and Assembly // Plasmonics. – 2010. – V. 5. – P. 85–97.
6. Baryshnikova K.V., Petrov M.I., Vartanyan T.A. Plasmon nanoruler for monitoring of transient interactions // Rapid Research Letters. – 2015. – V. 9(12). – P. 711–715

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСИЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ ЗОЛОТЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Хоркина С.А.

Научный руководитель – док. физ.-математ. наук, доц. кафедры теоретической физики
имени Э.В. Шпольского Наумов А.В.

Консультант - м.н.с. лаборатории. физ. перспективных материалов и наноструктур,
зав.лаб. Степанов М.Е.

Московский педагогический государственный университет, Россия, Москва
khorkinasophia@gmail.com

В данной работе исследуются плазмонные свойства разупорядоченных золотых наносетей, полученных методом лазерной абляции в сверхтекучем гелии (Рис. 1). Подобные сложные наноструктуры мало изучены, есть похожие исследования с элементами моделирования для серебряных нанообъектов [1], также хорошо изучены свойства наночастиц простых форм и их несложных комбинаций [2,3].

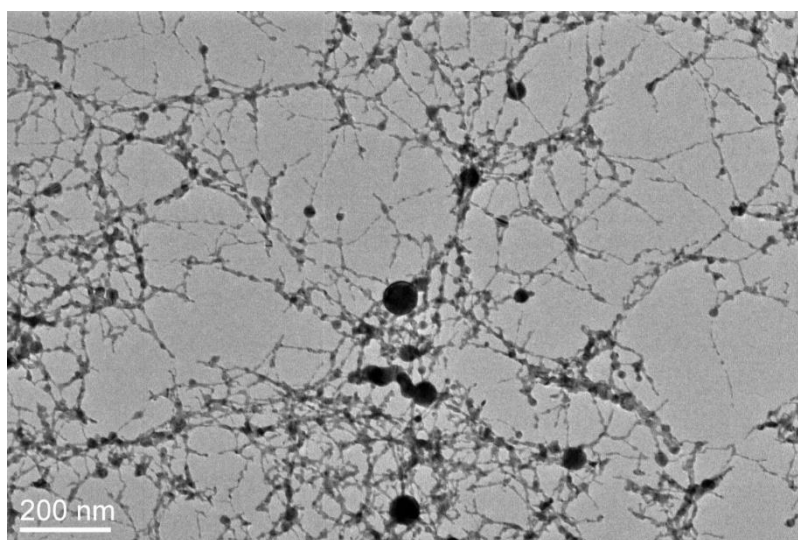


Рисунок 1 – ПЭМ-изображение золотой наносети

В качестве метода исследования было выбрано 3D моделирование с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics, который производит подсчет дифференциальных уравнений в частных производных (в данном случае волнового уравнения электродинамики) методом конечных элементов. Моделируется возбуждение наиболее часто встречающихся в наносети геометрий плоской линейно поляризованной волной в воздухе на длинах волн в диапазоне от 200 до 1800 нм с шагом 20 нм. В результате вычисляются параметры (усиление, объем области усиления) ближнего поля, рассеянного наночастицами, для каждой длины волны, а также характер изменения этих величин по мере отдаления от поверхности раздела металл-диэлектрик (Рис. 2). В работе представлены результаты исследования большого разнообразия форм и взаимных расположений наночастиц, изучена зависимость величины усиления от длины волны падающего излучения, а также структура зоны усиления, называемой в литературе горячей точкой, на основе поляризации наночастиц проведена классификация видов плазмонных резонансов.

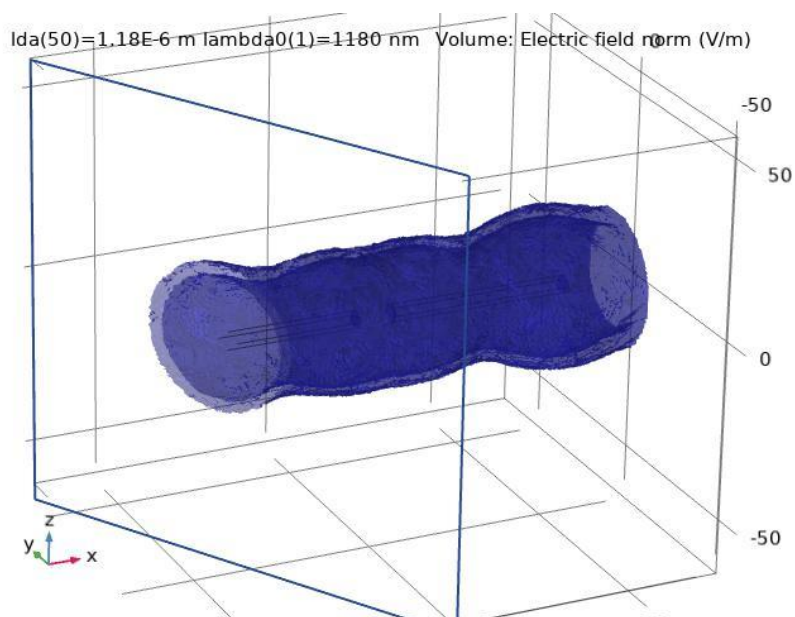


Рисунок 2 – Пример моделирования усиления электрического поля вокруг двух золотых нанопроволок диаметром 5 нм и длиной 50 нм (вид в сечении) на длине волны 1180 нм. В области пространства между синими поверхностями поле усилено от 2 до 3 раз.

Понимание внутренних процессов, происходящих в наночастице и ее ближнем поле может дать ключ к оптимизации геометрии плазмонных наноструктур в зависимости от желаемого результата.

1 Zhang X. Y., Zhang T., Zhu S. Q., Wang L. D., Liu X., Wang Q. I., Song Y. J. Fabrication and spectroscopic investigation of branched silver nanowires and nanomeshworks // *Nanoscale Res Lett.* - 2012. - Т. 7, No 1. - С. 596.

2 Caldwell, J. D., Glembocki, O. J., Bezares, F. J., Kariniemi, M. I., Niinistö, J. T., Hatanpää, T. T., ... Kasica, R. Large-area plasmonic hot-spot arrays: sub-2 nm interparticle separations with plasma-enhanced atomic layer deposition of Ag on periodic arrays of Si nanopillars // *Optics Express.* – 2011. – 19(27), 26056.

3 Prokes, S. M., Alexson, D. A., Glembocki, O. J., Park, H. D., & Rendell, R. W. Effect of crossing geometry on the plasmonic behavior of dielectric core/metal sheath nanowires // *Applied Physics Letters.* – 2009. - 94(9), 093105.

DIRECT LASER WRITING OF PHASE OPTICAL ELEMENTS IN NANOPOROUS GLASS

Zhang Lilai

ITMO University

zhanglilai2022@gmail.com

Femtosecond Direct Laser Writing (DLW) technology is a technology that uses the ultra-high frequency and ultra-high energy of the femtosecond laser to interact with the medium. The development of femtosecond direct laser writing in glass materials has made it possible to manufacture optical waveguides, polarizers, optical chips, etc. Femtosecond direct laser writing of optical components inside glass has the advantages of high efficiency, low cost, and high speed, and has great prospects for the future.

Volume phase grating (VPG) is a typical diffractive optical element formed inside glass. Conventional VPGs typically consist of two pieces of glass sandwiched between a layer of dichromate gelatin (DCG) film. However, the DCG material is susceptible to degradation, which can affect diffraction efficiency. Conventional surface gratings are in turn highly susceptible to wear and have a very short lifetime. To solve these problems, we propose a DLW technique based on the linear trajectory of the refractive index change of the glass for VPG fabrication. This method inherits the advantages of conventional VPGs and extends the service life of VPGs, and the manufacturing process is simplified.