

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

На правах рукописи

Кочергин Тарас Павлович

**Модификация микроструктурированного стекла нано
композитными покрытиями с заданными физико-химическими
свойствами**

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Горячева Ирина Юрьевна

Саратов 2022

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии
Института химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный
исследовательский государственный университет имени
Н.Г. Чернышевского»

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. МИКРОСТРУКТУРИРОВАННОЕ СТЕКЛО В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОПТИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ	11
1.1 Типы микроструктурированных волокон.....	12
1.2 Биозондирование с помощью микроструктурированных волокон	14
1.3 Методы наносборки, применяемые для разработки сенсоров на основе микроструктурированных стекол и нано покрытий.....	24
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	33
2.1 Микроструктурированные оптические волокна с поллой сердцевинной	33
2.2. Полимеры для модификации внутренней поверхности МСВ-ПС...	35
2.3. Получение магнитных наночастиц и их характеристика.....	37
2.4 Получение люминесцентных квантовых точек.....	39
2.5 Аппаратура и техника измерений.....	41
2.6 Заполнение МСВ-ПС и методика проведения эксперимента.....	45
ГЛАВА 3. МОДИФИКАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН С ПОЛОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО НАНЕСЕНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	46
3.1 Полионная сборка как метод формирования планарных слоев....	47
3.1.1 Полиэлектролиты.....	48
3.1.2 Полиэлектролитные покрытия, сформированные методом полиионной сборки на плоских подложках.....	50
3.1.3 Технология создания планарных наноразмерных покрытий....	58
3.2 Исследование водных растворов полимеров	59
3.3 Влияние вносимых полиэлектролитных структур на свойства МСВ-ПС	66

3.4 Смещение спектра пропускания при модификации МСВ-ПС полиэлектролитными покрытиями.....	70
ГЛАВА 4. МОДИФИКАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН С ПОЛОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ НАНОКОМПОЗИТНЫМ ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ	76
4.1 Послойнособранные полимерные наноконпозиты на основе наночастиц оксида железа и полимера.....	77
4.2 Заполнение МСВ-ПС и проведение эксперимента.....	81
4.3 Влияние наноконпозитных структур на МСВ-ПС	83
4.4 Смещение спектра пропускания МСВ-ПС при их модификации наноконпозитным покрытием на основе магнитных наночастиц и полимера.....	87
4.5 МСВ-ПС с наноконпозитным магнитным покрытием в МРТ.....	90
ГЛАВА 5. МОДИФИКАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН С ПОЛОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК.....	93
5.1 Покрытие МСВ-ПС слоями на основе люминесцентных квантовых точек.....	94
5.2 Создание флуоресцентного наноконпозита в МСВ-ПС	100
5.3. Смещение спектров пропускания МСВ-ПС при их модификации полимерным и люминесцентными покрытиями.....	100
5.4. Флуоресценция квантовых точек в МСВ-ПС.....	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	109
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	111

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АСМ – атомно силовой микроскоп
- ИТБ - изоэлектрическая точка белков
- КВ – квантовый выход
- КТ - квантовые точки
- ЛБ - Ленгмюр-Блоджетт
- МНЧ – магнитные нано частицы
- МРТ – магнитно резонансная томография
- МСВ – микроструктурированные волокна
- МСВ-ПС - микроструктурированные волокна с поллой сердцевиной
- МСВ-ТС - микроструктурированные волокна с твёрдой сердцевиной
- ПАА – полиакриловая кислота
- ПАУ - полициклический ароматический углеводород
- ПДДА - полидиаллилдиметиламмоний хлорид
- ПСС - полистиролсульфанат натрия
- ПП – показатель преломления
- ППР – поверхностно плазмонный резонанс
- ПЭ – полиэлектролит
- ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия
- СЭМ - сканирующая электронная микроскопия
- УФ – ультрафиолетовый
- ФЗЗ - фотонно-запрещенная зона
- ФЛ – флуоресценция
- ХССМ - химическая самосборка монослоёв
- ЭДТА - этилендиаминтетрауксусная кислота
- ЭСС – электростатическая самосборка

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Физико-химические исследования материалов на основе систем со сложной периодической структурой важны для расширения возможностей их использования как в традиционных областях, так и в новых, в частности связанных с медицинскими исследованиями. Примером такого рода систем является микроструктурированное стекло и, в частном случае, микроструктурированные оптические волокна (МСВ), которые перспективны в качестве основы многофункциональных сенсорных платформ, в которых МСВ выполняют одновременно функции носителя, оптического фильтра, проводника оптического сигнала и компонента эндоскопа, способного к низкоинвазивному проникновению в полые органы. С точки зрения создания оптимальной основы для разработки биосенсорных элементов значительный интерес представляют МСВ с полый сердцевиной (центральным дефектом) - (МСВ-ПС), интерес к которым обусловлен как наличием удобного для аналитических целей полого центрального дефекта, так и рядом уникальных оптических свойств, связанных с трансформацией оптического сигнала внутри таких волокон. Расширить возможности применения МСВ-ПС позволяет модификация различными функциональными структурами внутренней поверхности полой сердцевины волокна, которая выполняет роль волноведущего дефекта. Получать покрытия с необходимыми свойствами и толщиной позволяет использование технологии послойного нанесения покрытий.

Для модификации различных поверхностей хорошо зарекомендовал себя метод послойного нанесения полиэлектролитов, который позволяет не только варьировать состав, толщину и заряд слоев, но и управляемо встраивать в слои различные функциональные структуры, например наночастицы. Наночастицы, обладающие самым разнообразным функционалом, представляют собой перспективные модификаторы и широко используются для придания новых свойств различным поверхностям, в

частности, в сенсорике и электронике. Объединение функционала наночастиц и возможностей МСВ позволит совместить свойства этих систем для разработки сенсоров и других детекторных систем с улучшенными свойствами. При этом в настоящее время работ в данной области крайне мало.

Можно ожидать, что встраивание наночастиц в МСВ приведет к изменению их характеристик, значимой результирующей трансформации сигналов, и прежде всего оптических сигналов. В связи с этим формирование полимерных слоев с функциональными наночастицами методом послойного нанесения внутри МСВ и изучение их свойств является **актуальной задачей** как с точки зрения воздействия включения в МСВ на свойства наночастиц, так и рассмотрения изменения свойств МСВ при включении в их структуру полимерных полислоев с участием наночастиц.

Цель работы: выявление закономерностей формирования и свойств полиэлектролитных слоев на внутренней поверхности МСВ-ПС и внесения в них люминесцентных полупроводниковых квантовых точек и магнитных наночастиц.

Для достижения поставленной цели в работе было необходимо решить следующие задачи:

- оценка возможности модификации МСВ-ПС полиэлектролитными покрытиями на основе полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДДА) с разной молекулярной массой (низкая - 100-200 кДа, средняя - 200-350 кДа, высокая - 400-500 кДа) и полистиролсульфаната натрия (ПСС);
- изучение влияния покрытий МСВ-ПС, создаваемых методом послойного нанесения бислоев ПДДА с разной молекулярной массой и ПСС, на оптические свойства МСВ-ПС;
- изучение покрытий МСВ-ПС, создаваемых методом послойного нанесения бислоев ПДДА с разной молекулярной массой и магнитных наночастиц (МНЧ) магнетита Fe_3O_4 , оптическими и магнитно-резонансными

методами:

- установление закономерностей модифицирования МСВ-ПС методом послойного нанесения бислоев ПДДА со средней молекулярной массой (200-350 кДа) и люминесцентными полупроводниковыми наночастицами (квантовыми точками, КТ) $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ различного цвета свечения, изучение влияния МСВ-ПС на трансформацию детектируемого сигнала КТ.

Научная новизна результатов, полученных в диссертации, заключается в том, что:

- установлено взаимное влияние полиэлектролитов ПСС и ПДДА в растворе: показано, что для модификации внутренней поверхности МСВ-ПС возможно использование растворов обоих полиэлектролитов в концентрациях менее чем 0,2 мг/мл, т.к. большие концентрации приводят к формированию осадка при их одновременном введении;

- найдены закономерности влияния пленок ПДДА с разной молекулярной массой и ПСС на внутренней поверхности МСВ-ПС на положение полос в спектрах пропускания МСВ-ПС;

- выявлены закономерности влияния пленок ПДДА с разной молекулярной массой и МНЧ на внутренней поверхности МСВ-ПС на положение спектральных полос в спектрах пропускания МСВ-ПС и сигналы магнитно резонансной томографии (МРТ).

- установлено влияние включения в МСВ-ПС на трансформацию детектируемого сигнала люминесценции полупроводниковых наночастиц структуры ядро/оболочка $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$, встроенных в МСВ-ПС.

Практическая значимость работы:

- установлена возможность формирования полимерных слоев регулируемой структуры в МСВ-ПС методом послойного нанесения полиэлектролитов противоположного заряда;

- установлена возможность направленного изменения положения спектральных полос в спектрах пропускания МСВ-ПС при управляемой

модификации внутренней поверхности МСВ-ПС полимерными слоями ПДДА и ПСС; нанокompозитными слоями ПДДА и люминесцентных КТ структуры ядро/оболочка $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$; нанокompозитными слоями ПДДА и МНЧ; определено оптимальное количество бислоев полимер-МНЧ, позволяющее избежать артефактов в изображениях МРТ;

- выявлены особенности изменения детектируемого сигнала люминесценции КТ структуры ядро оболочка $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ в МСВ-ПС при расположении полосы люминесценции КТ в различных областях спектров пропускания МСВ-ПС.

На защиту выносятся:

- методика модификации МСВ-ПС полимерными слоями полиэлектролитов ПДДА/ПСС;

- методика послойного модифицирования внутренней поверхности МСВ-ПС слоями ПДДА/МНЧ, ПДДА/КТ и закономерности влияния количества слоев полиэлектролитов с включением магнитных и люминесцентных наночастиц на оптические свойства МСВ-ПС;

- результаты изучения влияния МСВ-ПС на трансформацию детектируемого сигнала люминесценции КТ структуры ядро/оболочка $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ в различных областях спектра пропускания МСВ-ПС.

Апробация работы. Результаты исследований доложены на международных и российских конференциях и изложены в материалах: Saratov Fall Meeting: International Symposium Optics and Biophotonics (Саратов, 2019), Saratov Fall Meeting: International Symposium Optics and Biophotonics (Саратов, 2021), XV Всероссийская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2021), Конгресс молодых ученых XI (Санкт-Петербург, 2022).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 работы, в изданиях, входящих в перечень ВАК и библиографические базы данных Web of Science, Scopus и РИНЦ.

Личное участие автора состоит в постановке основных целей и задач исследования, анализе данных литературы, непосредственном участии в выполнении экспериментальных исследований, обобщении и систематизации полученных результатов и формулировке выводов. Результаты экспериментальных исследований и теоретических обобщений изложены в публикациях и научных докладах, выполненных в соавторстве.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, изложения полученных результатов и их обсуждения (3 главы), выводов и списка цитируемой литературы. В тексте содержатся таблицы, схемы, диаграммы и графические иллюстрации. Работа представлена на 126 страницах, включает 47 рисунков и 4 таблицы.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных физико-химических и аналитических методов исследования, соответствием между полученными результатами, а также отсутствием противоречий с литературными данными, апробацией полученных данных на всероссийских и международных конференциях, публикацией основных положений диссертационного исследования в профильных высокорейтинговых реферируемых журналах.

Финансовая поддержка работы осуществлялась в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований «Модификация фотонно кристаллических волноводов полимерным и фотолюминесцентным покрытием на основе квантовых точек» (№ 19-32-90126, Аспиранты).

ГЛАВА 1. МИКРОСТРУКТУРИРОВАННОЕ СТЕКЛО В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОПТИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ

Оптические датчики получили широкое развитие из-за растущего спроса на сенсорные приложения в здравоохранении, космической отрасли, безопасности, окружающей среде, контроле качества продуктов питания и многих других. Оптические датчики были предметом интенсивных исследований в течение последнего десятилетия, особенно для обнаружения широкого спектра биологических и химических агентов. В этом контексте оптические сенсорные системы представляют собой современный уровень зондирования, поскольку демонстрируют более высокую чувствительность, селективность, высокую стабильность, невосприимчивость к электромагнитным помехам, при этом имея меньшие размеры интеграции и более низкие затраты.

Стремительный прогресс в волоконно оптических технологиях значительно повысил производительность датчиков, особенно в области взаимодействия света и анализируемого вещества, миниатюризации устройств, мультиплексирования, проектирования и интеграции флюидных систем. Это привело к значительному улучшению чувствительности датчика, увеличенному пределу обнаружения, расширенным возможностям работы с жидкостями, меньшему расходу пробы, более быстрому времени диагностики и снижению общей стоимости в расчете на одно измерение [1].

В этом контексте МСВ представляют собой интригующее решение для достижения высокой производительности в сенсорных приложениях. Фактически, поскольку многие МСВ архитектуры были широко исследованы и использовались в оптическом зондировании (например, кольцевой резонатор, датчики на основе поверхностного плазмонного резонанса (ППР), микродиски, микросферы и т. д.), МСВ демонстрируют высокое оптическое ограничение света до очень малого объема, что позволяет обнаруживать химические соединения, характеризующиеся нанометровыми размерами. Кроме того, используя передовые методы физико-химической

функционализации поверхности и интеграцию с микрофлюидными системами, можно добиться очень высокой производительности сверхкомпактных сенсорных чипов.

При всем многообразии оптических волокон, отдельное место занимают микроструктурированные волокна, отличающиеся от обычных оптических волокон наличием в своей структуре полых или твердой сердцевины, которая оказывает значительное влияние на прохождение оптического сигнала.

1.1 Типы микроструктурированных волокон

Микроструктурированные волокна [2] (также известны как фотонно-кристаллические волокна [3, 4, 5] или пористые оптические волокна [6]), представляют собой особый тип оптических волокон, характеризующийся периодическим расположением микроструктур вокруг сплошной или полых сердцевины, образующих оболочку волокна, как показано на рисунке 1. МСВ из кварцевого стекла можно разделить на два типа: волокна с твердой сердцевиной (МСВ-ТС) и волокна с полых сердцевиной (МСВ-ПС) [7].

Первый класс - МСВ-ТС - представляют собой волокна с капиллярами, периодически расположенными вокруг сердцевины, при этом показатель преломления сердцевины выше, чем у материала оболочки (рис. 1А). Прохождение света в МСВ-ТС контролируется показателем преломления, для передачи света используется модифицированный принцип полного внутреннего отражения. Другими словами, свет ограничивается областью с более высоким показателем преломления в твердом ядре. Микроструктурированное стекло, обладающее выраженным эффектом двойного лучепреломления (рис. 2В), также может применяться для поддержания состояний поляризации в МСВ. На рис. 2Г показано МСВ с большим шагом и сплошной сердцевиной. Это волокно обеспечивает одномодовую работу с большой площадью мод на основе делокализации мод более высокого порядка.



Рисунок 1. Микроструктурное устройство МСВ с твердой (слева) и полой (справа) сердцевиной [8]

Второй класс - МСВ-ПС - представляют собой волокна с капиллярами из кварцевого стекла, периодически расположенными вокруг трубки из кварцевого стекла, а в области сердцевины имеется воздушное отверстие (рис. 1Б). Формирование полый сердцевины производится на этапе сборки структуры путем замены одного или нескольких стеклянных капилляров на такую же по геометрии направляющую втулку. Полное внутреннее отражение от сердцевины волокна не представляется возможным, так как показатель преломления воздушной сердцевины меньше ПП стеклянной периодической структуры вокруг неё.

В волокнах с воздушной сердцевиной электромагнитная волна распространяется за счет эффекта фотонной запрещенной зоны, что бы удерживать свет в полый сердцевине, как показано на рисунке 2Е. В основе механизма отражения света от границы раздела «сердцевина - оболочка» лежит брэгговское отражение от двумерной периодической диэлектрической структуры. Оптическое излучение резонансных частот, лежащих в пределах ширины запрещенной зоны кристалла, не проходит сквозь структурную оболочку волокна, и распространяется вдоль полый сердцевины [9]. Поскольку распространение оптического излучения по волокну происходит не по закону полного внутреннего отражения, показатель преломления сердцевины волокна может быть любым [10].

В таком МСВ-ПС энергия оптического поля концентрируется в большом воздушном центральном отверстии, используя состояние дефекта для направления света [7]. МСВ с фотонной запрещенной зоной предъявляют

особые требования к световым волнам, и только волны, соответствующие определенным длинам волн, могут распространяться в них.

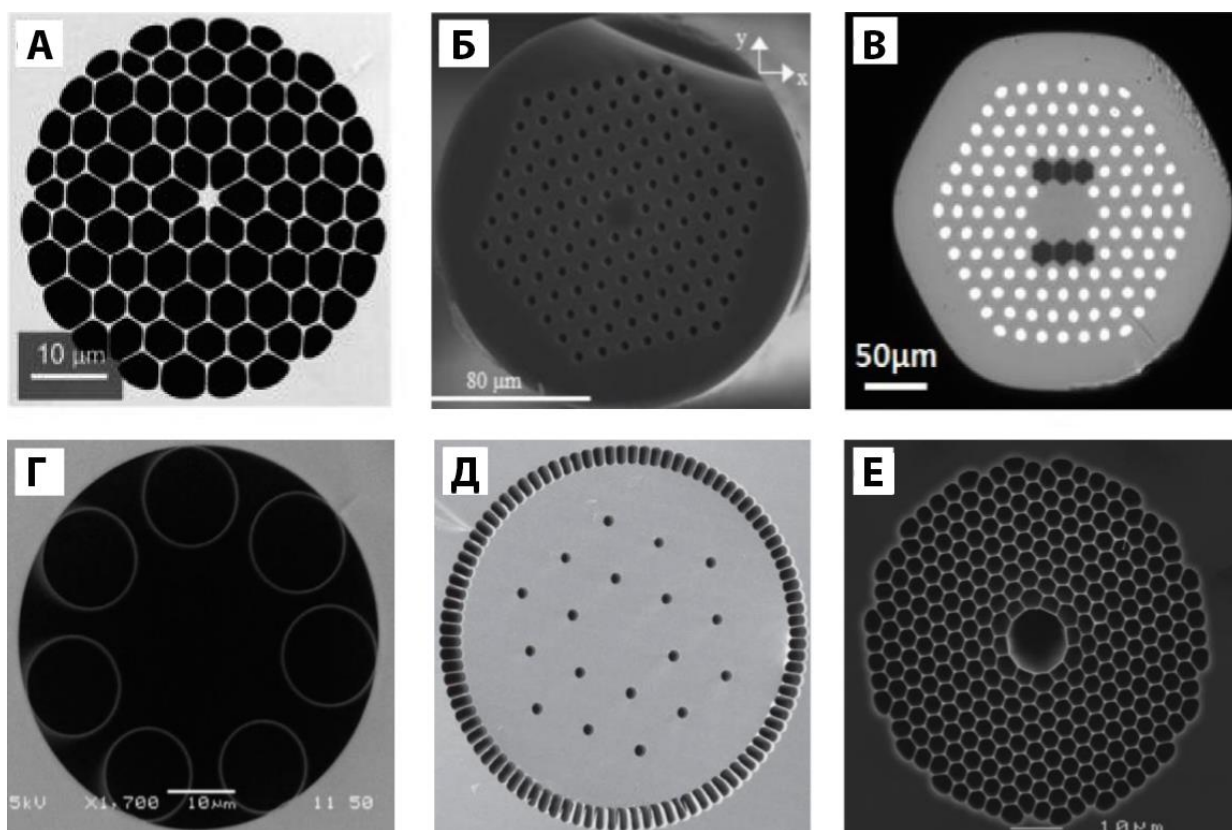


Рисунок 2. Микроструктурное стекло. (А), (Б) полное внутреннее отражение (ПВО); (В) МСВ с сохранением поляризации; (Г) – полые антирезонансные МСВ; (Д) МСВ с большим шагом и твердой сердцевиной; (Е) МСВ с полый сердцевиной [10]

1.2 Биозондирование с помощью микроструктурированных волокон

Микроструктурированные волокна все чаще используются в качестве оптических платформ для биозондирования как без меток, так и с метками различной природы. МСВ обеспечивают производительность, сравнимую с более классическими оптическими платформами. При этом они демонстрируют преимущества оптических волокон, такие как высокая компактность, потенциальная миниатюризация, а также совместимость с оптоэлектронными устройствами, возможность мультиплексирования и дистанционного измерения, поскольку сигнал модулируется по спектру. Нанотехнологии могут дать дополнительный импульс для МСВ за счет

внедрения наноструктур или наноструктурированных покрытий, непосредственно выращенных или нанесенных на их поверхность.

Наноструктурированные покрытия или слои могут вызывать сильные изменения свойств света, проходящего через волокно, и, таким образом, могут представлять собой эффективный, инновационный и действенный вариант, позволяющий разрабатывать биосенсоры без меток и, таким образом, количественно определять и контролировать биомолекулярные взаимодействия в режиме реального времени. Наиболее сложная и критическая проблема касается как производства, так и осаждения/выращивания этих наноструктур, с множеством трудоемких и сложных производственных этапов, трудно поддающихся оптимизации и не всегда способных привести к воспроизводимым результатам, что требует высокого технологического уровня и дорогостоящие автоматизации.

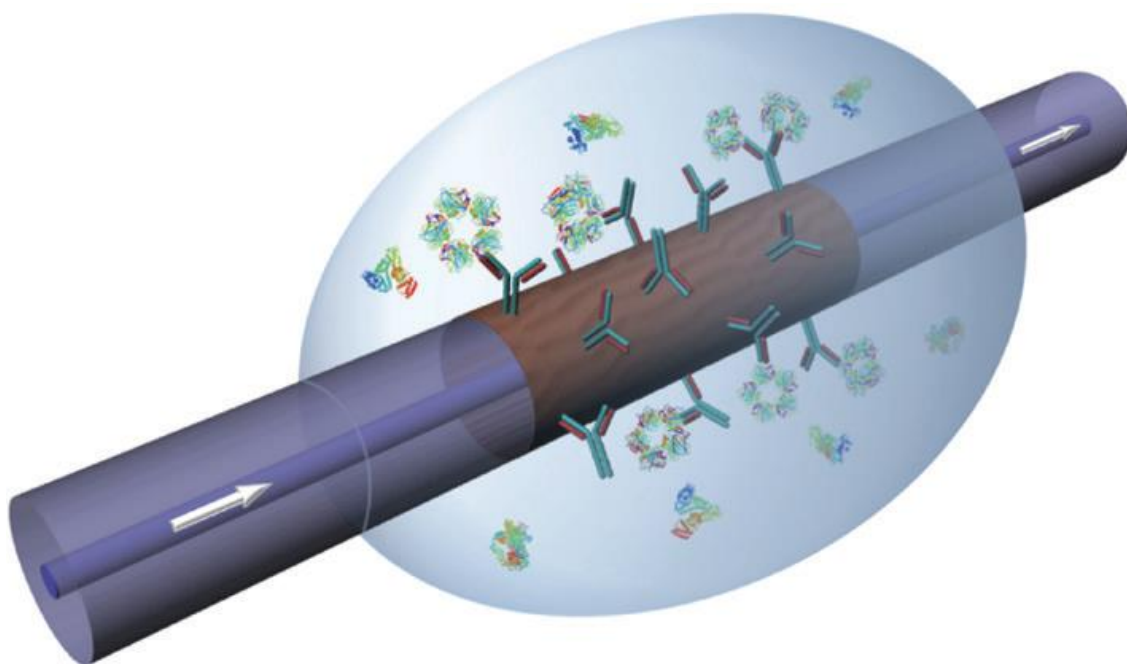


Рисунок 3. Схематическая иллюстрация обнаружения биомолекул на поверхности с помощью устройства на основе оптического волокна, покрытого нанометровым покрытием [11]

Рассмотрим пример изменения свойств проходящего через МСВ светового потока без использования меток и использования данного изменения в биосенсорике. Элемент биологического распознавания (например антитело, как это показано на рис. 3) ковалентно связывается с

функционализированной поверхностью (шероховатая поверхность коричневого цвета), что приводит к образованию чувствительного биослоя, а специфическая мишень (кольцеобразный пентамерный антиген) будет специфически взаимодействовать с элементом распознавания, генерирующий изменение оптического сигнала, проходящего по волокну (белые стрелки). Любые другие неспецифические биомолекулы, присутствующие в сложной матрице (например, сывороточный альбумин), не будут специфически связываться с рецептором на чувствительном слое, таким образом, не будут вызывать никаких изменений в оптическом сигнале, распространяющемся по волокну.

На рисунке 3 показана схематическая иллюстрация биосенсорных возможностей МСВ. Пропускание света в МСВ модулируется за счет изменения показателя преломления (ПП) раствора в области, окружающей полую сердцевину. Внедрение на поверхность волокна сенсорного биослоя, содержащего элемент биологического распознавания, селективный к четко определенной мишени, дает возможность выявлять изменения поверхностного ПП, связанного с биохимическим взаимодействием мишени и биослоя. Рассмотрим некоторые из наиболее интересных примеров, примененных к МСВ, с особым вниманием как к используемым нанотехнологиям, так и к нанопокровностям.

Нанотехнологии и наноматериалы могут быть использованы для модификации свойств оптических волокон, что приводит к изменению распространения света. Всесторонний обзор различных наночастиц и, в целом, наноматериалов, подходящих для нанесения на устройства на основе оптического волокна представлен в обзоре [12]. Описаны различные варианты нанотехнологий, начиная от классических методов (покрытие методом центрифугирования и погружения, физико-химическое осаждение из паровой фазы и электроформование) до более новых методов (монослойная химическая самосборка, послойное нанесение, электростатическая самосборка, электрохимическое осаждение, метод

Ленгмюра-Блоджетт и нанолитография). Все они применительно к оптоволоконным технологиям подробно описаны в работах Zamarrago и соавт. [13] и Arregui и соавт. [14]. Что касается биосенсорных приложений, то на волокно наносятся различные типы нанопокровтий: тонкие пленки толщиной в несколько нанометров, полученные из золь-геля, диоксида кремния и титана [15], тонкие пленки полистирола [16], пленки оксида графена [17], пленки композитов оксида графена и одностенных углеродных нанотрубок [18] или наночастиц золота [19]. Нанопокровтия используют с целью улучшения характеристик за счет увеличения чувствительности датчика для создания селективного биослоя. На рис. 4А показана схема производственных этапов покрытия МСВ микрометровым слоем оксида графена и одностенных углеродных нанотрубок, а на рис. 4Б представлено СЭМ-изображение предлагаемого датчика. Другое интересное применение биосенсоров на основе МСВ представляет собой аптамера на поверхности волокна для обнаружения высокоспецифичной мишени (тромбина), с помощью слоя диоксида титана или многослойного слоя золота и диоксида титана [20]. Для биосенсорных приложений, которые включают обнаружение клеток, МСВ используют в качестве сенсорного устройства, тогда как золотое покрытие толщиной 50 нм, нанесенное на поверхность волокна, позволяет использовать поверхностный плазмонный резонанс, что приводит к повышению чувствительности к мишени-аналиту [21].

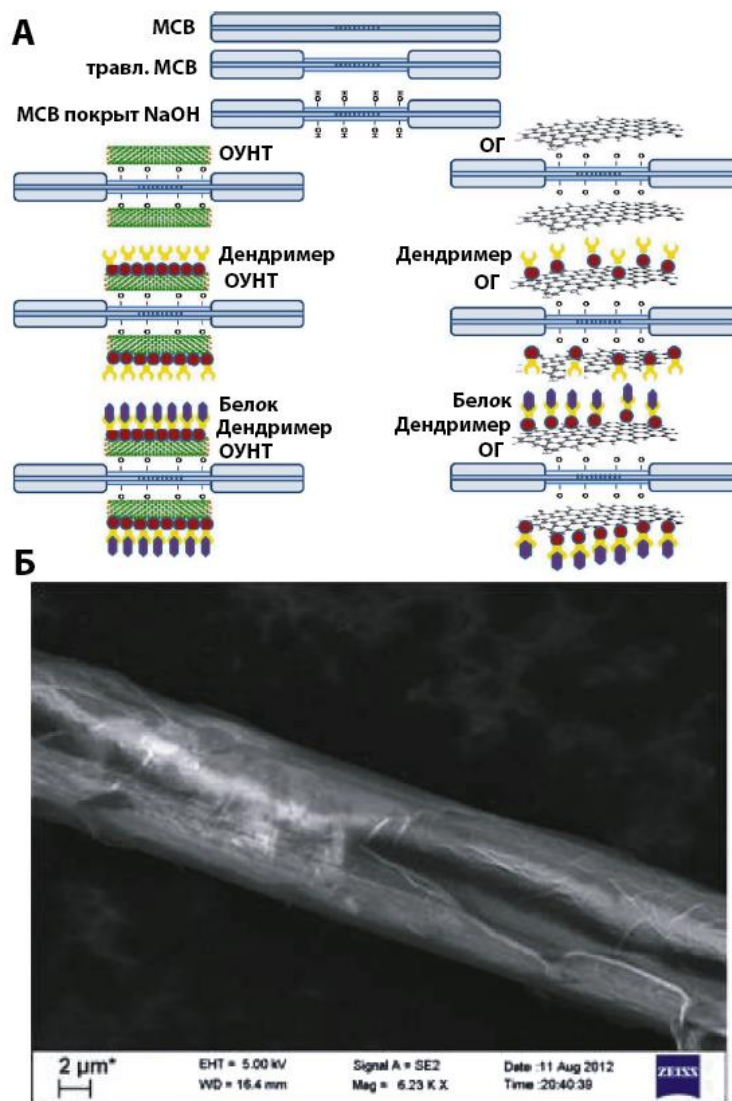


Рисунок 4 Схема этапов покрытия МСВ оксидом графена и одностенными углеродными нанотрубками (А) и изображение волокна, покрытого ОГ (Б), полученное с помощью СЭМ [18]

Что касается применения наноструктур и нанопокровтий, нанесенных на поверхность МСВ, то стоит упомянуть о послойном нанесении самоорганизующихся полиэлектролитных мультислоев, нанесенных на МСВ (катионный полиаллиламин гидрохлорид/анионная полиакриловая кислота) [22] или полиакриловая кислота/полистиролсульфонат натрия [23] для мониторинга концентраций сахарозы.

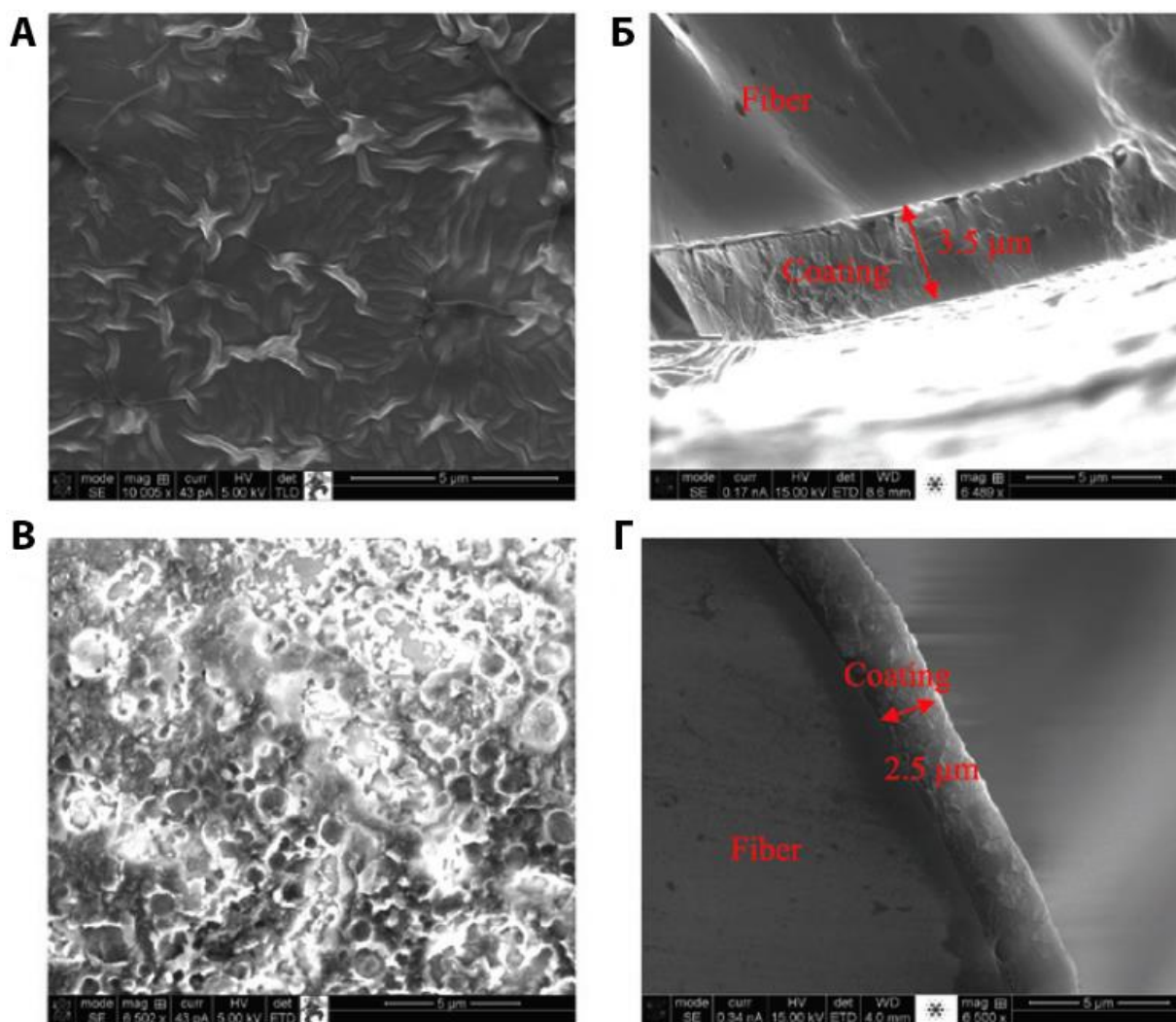


Рисунок 5. СЭМ-изображения поверхности (А) и поперечного сечения (Б) нанесенного на волокно покрытия с диспергированными в полиуретане наночастицами железа и оксида кремния, а также изображения СЭМ поверхности (В) и поперечного сечения (Г) того же образца после процесса нагревания покрытия [24]

Для мониторинга коррозии и изменений среды использовали МСВ, модифицированный тонкой пленкой, содержащей наночастицы железа и наночастицы оксида кремния, [24]. При этом наночастицы железа использовали для мониторинга процесса протекания коррозии, а наночастицы оксида кремния для повышения прозрачности и прочности покрытия. На рисунке 5А и 5Б показано СЭМ-изображение поверхности и поперечного сечения, соответственно, датчика МСВ, покрытого наночастицами железа/оксида кремния, диспергированными в растворе полиуретана в ацетоне. На рис. 5В и 5Г показано изображение СЭМ того же датчика после процесса нагрева. Можно отметить, что после нагрева сенсора

толщина пленки уменьшилась примерно на 1 мкм за счет удаления части полиуретана, а поверхность стала пористой, что позволило наночастицам железа напрямую взаимодействовать с окружающей средой.

Для создания датчика изменения показателя преломления поверхность МСВ была покрыта химически синтезированными серебряными нанопроволоками со средним диаметром примерно 100 нм и длиной в несколько микрометров (3–10 мкм) [25]. Было продемонстрировано, что нанесенный слой улучшает чувствительность изменения ПП в 3,5 раза по сравнению с датчиком без покрытия. Установлено, что увеличение чувствительности изменения ПП связано с возбуждением поверхностных плазмонов с помощью ортогонально поляризованных мод оболочки волокна. На рисунке 6А и 6Б представлены АСМ и СЭМ изображения поверхности волокна, покрытого серебряными нанопроволоками.

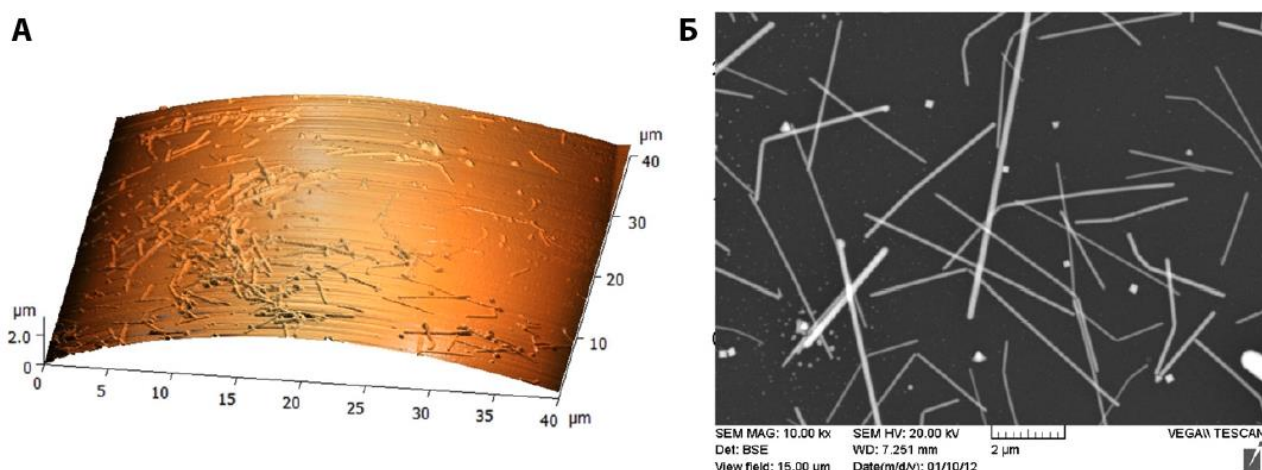


Рисунок 6. АСМ (А) и СЭМ (Б) изображения поверхности волокна, покрытого серебряными нанопроволоками [25].

Для обнаружения паров этанола разработали волоконный датчик на основе МСВ, покрытый слоем наностержней оксида цинка (ZnO) толщиной ~ 100 нм [26]. Когда датчик подвергается воздействию паров этанола, оптические свойства сжиженного нефтяного газа, (поглощение и показатель преломления) изменяются. Наноструктурированное покрытие было выращено непосредственно на оболочке волокна с использованием процесса химического роста в водной среде при 80°C в течение 3 часов, с

предварительным добавлением тонкого слоя Zn. После этого образец извлекали из раствора и измеряли время роста (от 27 до 100 мин). На рисунке 7 показаны изображения СЭМ: общий вид (рис. 7А) и поперечное сечение (рис. 7Б) нанесения наностержней ZnO и увеличенные виды того же покрытия, полученные с двумя разными временами химического роста, 27 мин (рис. 7В) и 58 мин (рис. 7Г).

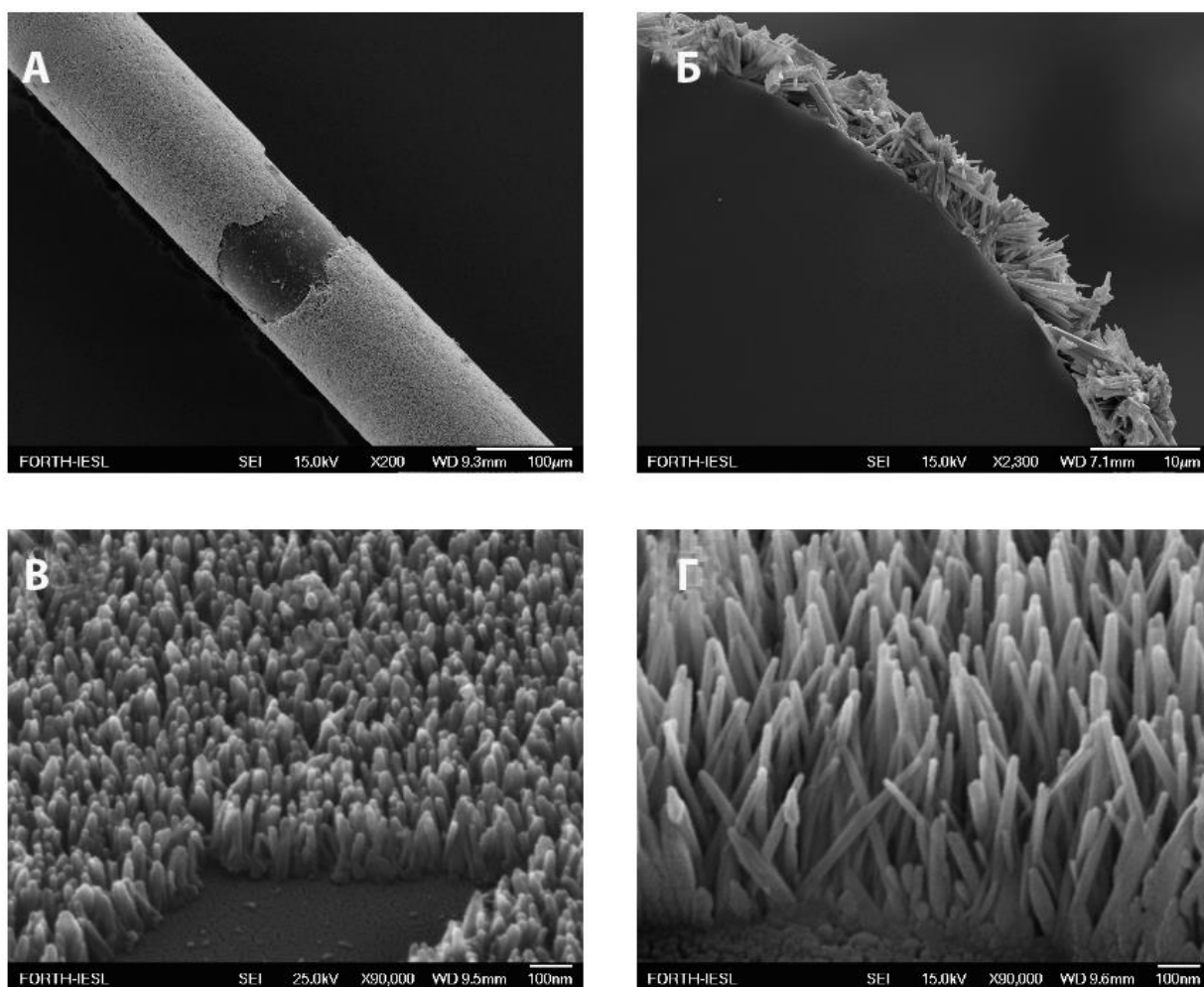


Рисунок 7. СЭМ-изображения слоя наностержней ZnO, выращенного на поверхности кварцевого волокна. Общий вид (А) и поперечное сечение (Б) покрытия после 3-часового погружения в раствор. Крупный план того же нанесения после 27 мин (В) и 58 мин (Г) химического роста. [26].

Другой пример - для обнаружения аммиака в водной среде МСВ был покрыт нанособраным мезопористым покрытием из чередующихся слоев ПДДА и наносфер SiO₂ [27]. Изготовление сенсора представляло собой двухстадийный процесс: сначала нанесение мезопористой тонкой пленки (ПДДА/SiO₂) на поверхность волокна с помощью метода послойного

нанесения с последующей инфузией функционального материала - тетраакис(4-сульфофенил)порфина. В исследовании показано, что толщина покрытия зависит от количества циклов осаждения, как показано на изображениях СЭМ на рисунке 8. Один цикл процесса осаждения соответствует толщине слоя примерно 50 нм. Химически индуцированная десорбция тетраакис(4-сульфофенил)порфина из мезопористого покрытия при погружении МСВ в водные растворы, содержащие аммиак, приводит к снижению ПП пленки, это обнаруживается оптически и используется для обнаружения аммиака.

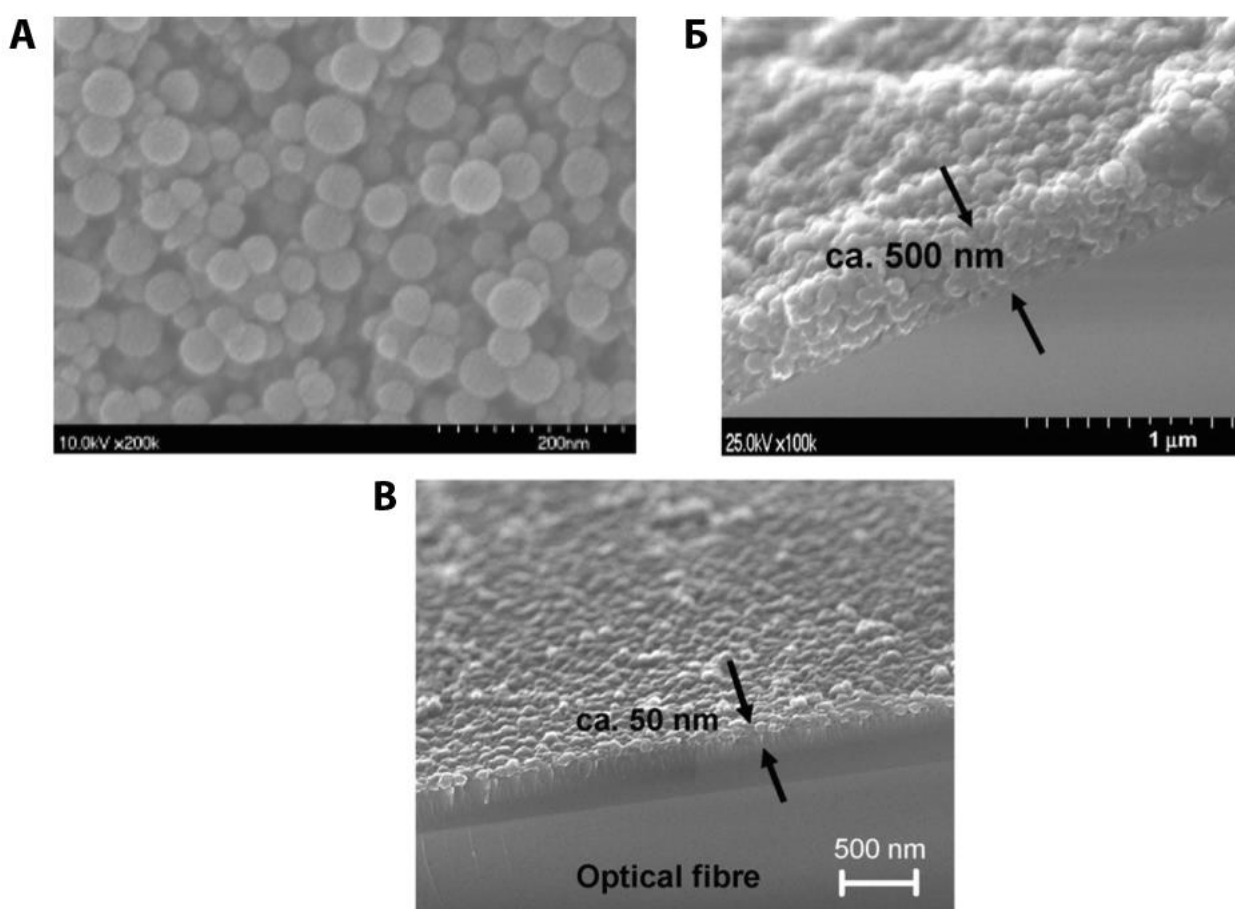


Рисунок 8. СЭМ изображения морфологии поверхности (А) и поперечного сечения (Б) 10-слойное наложения пленки (ПДДА/SiO₂), нанесенной на кварцевую подложку в качестве предварительного теста. СЭМ-изображение поперечного сечения (В) того же пленочного покрытия (один цикл), нанесенного на оптическое волокно, содержащее МСВ. [27].

Для достижения наилучших значений предела обнаружения биомолекул следует учитывать важные и существенные характеристики осажденной нанопленки, такие как гомогенность, однородность, электронные

взаимодействия между покрытием и окружающей средой, а также внутренние свойства материала (в частности, гидрофильность предпочтительнее гидрофобности). Однородность сильно влияет на форму и глубину резонансных полос, которые, в свою очередь, напрямую влияют на работу датчика. При нанесении на оптическое волокно неоднородного слоя глубина резонанса резко уменьшается, а его форма становится асимметричной, что резко ухудшает работу датчика. Кроме того, использование пористых покрытий, безусловно, увеличивает площадь поверхности и, следовательно, функциональные возможности биосенсора, но время отклика сенсора может заметно возрасти [15]. Поэтому неизбежно следует предусмотреть компромисс между особенностями пленки и используемой подложкой. В целом типичное время, необходимое для выполнения полного измерения связывания рецептора-аналита (от взаимодействия связывания до этапа промывки), составляет порядка 20–60 мин [15, 20], которое может быть сокращено до 5–10 мин за счет альтернативного подхода, включающего начальную скорость связывания [15, 28]. Очевидно, что эти значения не являются исключительной характеристикой сенсорных систем на основе МСВ, но также являются типичными для всех других оптических платформ, способных отслеживать взаимодействия в реальном времени (например, основанных на ППР).

Очевидно, что биосенсоры на основе МСВ являются действительным и альтернативным подходом к зондированию без меток, с возможностью достижения превосходных характеристик с точки зрения чувствительности и достижения очень низкого уровня детализации. Как описано выше, появление нанотехнологий с возможностью нанесения наноструктур и наноструктурированных покрытий вдоль поверхности МСВ расширяет эти возможности.

Преимущества использования датчиков на основе оптических волокон заключаются в миниатюризации, которая может открыть путь к их использованию в труднодоступных местах - прежде всего в клинических

условиях для применения *in vivo*. Простота мультиплексирования, с серией решеток, вписанных вдоль одного и того же волокна с разными оптическими характеристиками и с разными элементами биологического распознавания, нанесенными в соответствии с каждой решеткой в сторону обнаружения цели мультиплексора. Учитывая эти аспекты, МСВ могут стать уникальной и незаменимой оптической платформой в биосенсорах.

1.3 Методы наносборки, применяемые для разработки сенсоров на основе микроструктурированных стекол и нано покрытий

Методы изготовления наноструктур обычно делятся на две основные группы: «сверху вниз» и «снизу вверх», в зависимости от отправной точки. Эти методы во многих случаях объединяются для получения желаемых конечных структур, которые изменяют поведение исходных материалов благодаря тесному взаимодействию структур на молекулярном уровне [29]. Непрерывные исследования и разработка новых разнообразных методов наносборки привели к многочисленным приложениям в различных областях науки. В частности, МСВ, как было показано в разделе 1.2., активно разрабатываются для целей мониторинга окружающей среды и клинического анализа, где их небольшой размер, гибкость и возможность проводить измерения *in vivo* и/или дистанционно являются ключевыми факторами [30]. Несмотря на упомянутые преимущества, изготовление чувствительных наноструктурированных покрытий на оптических волокнах связано с рядом технических сложностей, возникающих в основном из-за неплоской геометрии волокон, что часто требует предварительной адаптации методов изготовления.

Рассмотрим некоторые наиболее важные методы наносборки, ориентированные на получение наноструктурированных чувствительных покрытий на оптических волокнах. Изготовление чувствительных покрытий может выполняться с использованием различных технологий, для получения

оптимальных характеристик пленки, которая в свою очередь определяет окончательные свойства устройств.

Использование покрытий на основе наночастиц в современных волоконно-оптических датчиках может повысить их чувствительность к некоторым физическим или химическим воздействиям. Изготовление этих устройств во многих случаях требует адекватного контроля и понимания нанотехнологий, чтобы адаптировать характеристики изготовленных структур, которые определяют их окончательные свойства [31]. Методы нанотехнологий включают в себя глубокое междисциплинарное исследование, которое должно принимать во внимание несколько производственных переменных, направленных на достижение оптимальных характеристик в отношении чувствительности, времени отклика, рабочего диапазона, гистерезиса или перекрестной чувствительности конечного сенсорного устройства.

Традиционные методы работы с нанообъектами, используемые в полупроводниковой или других отраслях промышленности, такие как центрифугирование [32], физическое осаждение из паровой фазы [33], электроформование [34] или различные варианты нанолитографии, предназначены для модификации плоских подложек. В большинстве случаев для создания однородных или квазиоднородных покрытий в оптических волокнах требуются дополнительные усилия из-за их цилиндрической геометрии. Между тем, ряд физических методов, такие как химическое осаждение из паровой фазы, обычно требуют дорогостоящего и очень сложного оборудования или включают использование летучих или токсичных химических веществ [35]. Метод золь-гель погружения [36], который позволяет создавать тонкие однородные покрытия, не обеспечивает точного контроля толщины [37]. Широкое использование методов электроосаждения для модификации МСВ ограничено непроводящей природой оптического волокна и требует предварительного нанесения на волокно проводящего слоя с использованием некоторых из ранее описанных

методов [38]. Метод Ленгмюра-Блоджетта (ЛБ) позволяет [39] получать однородные покрытия с точным контролем толщины, но он часто ограничивается использованием химических веществ определенной структуры. Кроме того, нанесение нескольких слоев может повысить количество дефектов, распространяющихся по структуре [40]. Изготовление пленок ЛБ менее сложное, чем в случае физического и химического осаждения из паровой фазы, однако также требует использования специального оборудования, которое разработано и используется для модификации плоских поверхностей. Метод электростатической самосборки (ЭСС) также позволяет получать тонкие однородные покрытия заданной толщины, но, в отличие от метода ЛБ, может выполняться без использования специального оборудования [39]. Описанные выше методы зарекомендовали себя в литературе как процедуры, подходящие для изготовления наноструктурированных чувствительных покрытий на плоских? оптических волокнах [31].

Методы получения одно и многослойных покрытий с контролируемой толщиной:

А. Химическая самосборка монослоёв

Метод химической самосборки монослоёв (ХССМ) основан на формировании организованного слоя молекул, в котором один конец молекулы, «головная группа», проявляет сродство к субстрату. Головные группы обычно связаны с алкильной цепью, в которой концевой конец (хвост) может быть функционализирован, как показано на рисунке 9А.

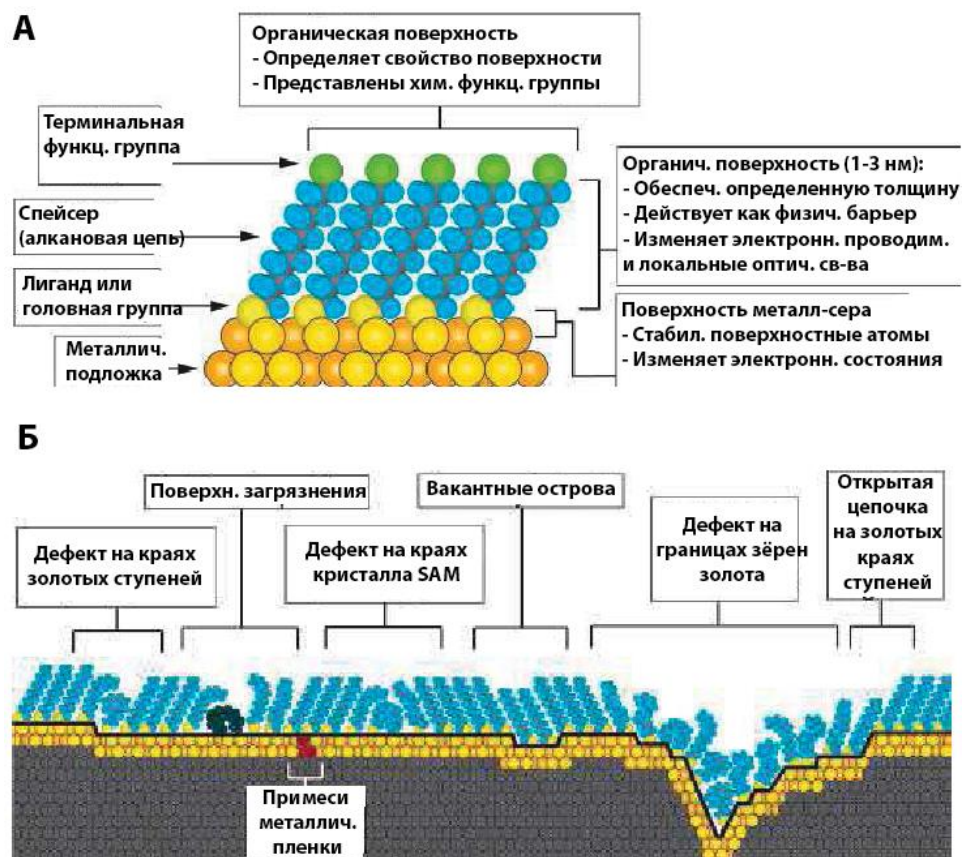


Рисунок 9. (А) Схематическая диаграмма идеального монокристаллического монослоя тиолалканов на поверхности золота, полученного методом самосборки. (Б) Иллюстрация некоторых внутренних и внешних дефектов, обнаруженных в ССМ, сформированных на поликристаллических подложках [41]

Методом ХССМ могут быть созданы покрытия на подложке либо из паровой, либо из жидкой фазы с последующей медленной двумерной организацией функционализированных «хвостовых групп». На первом этапе молекулы адсорбируются на подложке до тех пор, пока поверхность не покроется одним монослоем. Затем в течение нескольких часов формируются кристаллические или полукристаллические структуры монослоя [42]. Молекулы легко и быстро адсорбируются, так как снижают поверхностную энергию подложки и стабильны благодаря сильной хемосорбции «головных групп». Эти монослои более стабильны, чем пленки Ленгмюра-Блоджетта [43].

Многие свойства слоев, полученных методом ХССМ, такие как толщина, определяются в первые несколько минут. Однако формирование пленки зависит от многих других параметров, таких как температура,

концентрация адсорбата в растворе, чистота адсорбата, наличие загрязнений на подложке, длина цепи молекулы, а так же структура адсорбата и подложки. Эти параметры будут определять окончательную морфологию слоев, полученных методом ХССМ (рис. 9Б). Такие слои — это недорогие и универсальные поверхностные покрытия для таких применений, как контроль смачивания и адгезии, химическая стойкость, биосовместимость, сенсбилизация и молекулярное распознавание для датчиков и нанопроизводства [37].

Тонкопленочные покрытия, полученные методом ХССМ также могут быть легко размещены на оптических волокнах посредством соответствующей функционализации поверхности оптического волокна. Применение метода ХССМ к оптическим волокнам позволяет получить широкий спектр датчиков, функционал которых в основном зависит от функционализированных «хвостовых групп». Описаны рН-сенсоры на основе микроструктурированных оптических волокон [44], а также широкий спектр биосенсоров [45], для клеток бруцелл [46], вируса денге [47] или тромбина [48]. При использовании химической иммобилизации антител на кончике конических оптических волокон разработан метод определения канцерогенных полициклических ароматических углеводородов, таких как бенз(а)пирен [49]. Путем ковалентной иммобилизации стрептавидина на самособирающемся алкантиоловом монослойном оптоволоконном зонде с использованием квантовых точек (КТ) и флуоресценции полного внутреннего отражения получены многоцветные датчики для диагностики генетических заболеваний и секвенирования ДНК [50].

Б. Послойная электростатическая самосборка

Метод электростатической самосборки (ЭСС) состоит из последовательной адсорбции слоев молекулярной толщины из различных материалов на подложку, что приводит к формированию многослойной структуры. Процесс адсорбции может быть обусловлен противоположным электростатическим зарядом материалов покрытия, водородными связями,

взаимодействиями с переносом заряда или координационными взаимодействиями [51]. ЭСС — это процесс, известный как «мокрый процесс», потому что используемые материалы находятся в форме водного раствора. Более того, процесс осуществляется с водорастворимыми молекулами, что пригодно для нанесения многих биологических макромолекул. Таким образом, процесс изготовления в основном состоит из последовательного погружения предварительно заряженной подложки сначала в растворы (катионные или анионные компоненты) с последующей очисткой (промывание в сверхчистой воде) для удаления избытка несвязанного с подложкой материала. Затем подложку погружают следующий раствор и снова очищают, получая базовую структуру, известную как бислои, свойства которой будут зависеть от частиц/молекул, используемых в каждом монослое. Этот процесс, схематично представленный на рисунке 10, можно повторять до желаемой толщины или количества бислоев, используя одни и те же или разные материалы в процессе изготовления для создания конкретных слоёв, применимых для изготовления оптоэлектронных или сенсорных устройств [52].

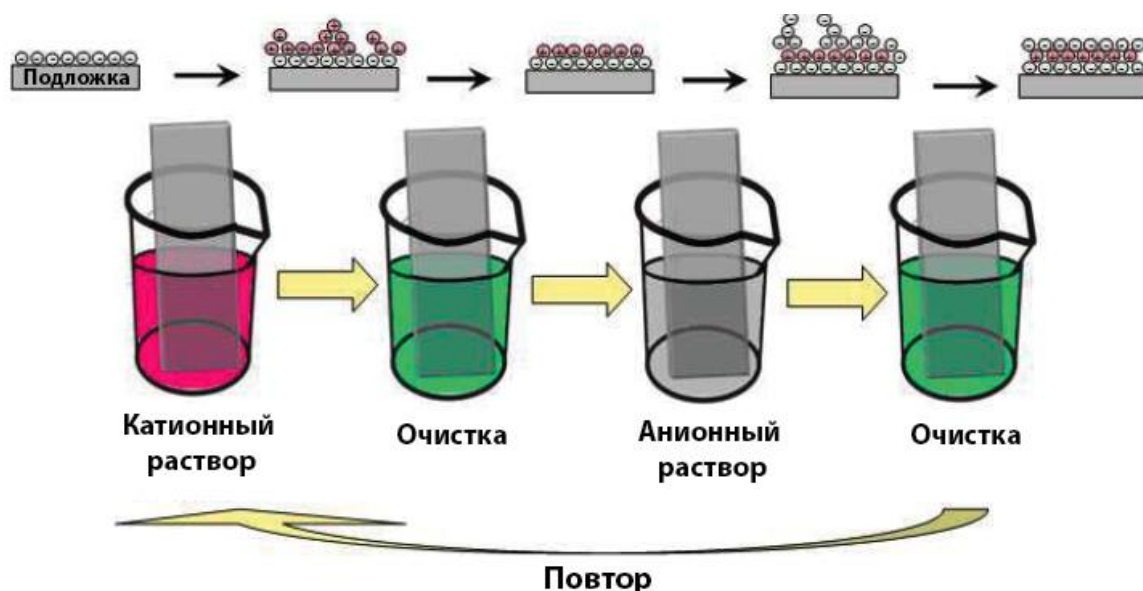


Рисунок 10. Схематическое изображение процесса послойной электростатической само сборки на оптическое волокно [41]

Метод ЭСС достаточно универсален, поскольку позволяет модифицировать подложки практически любого размера и формы, в том

числе такие, как оптическое волокно, а так же использовать широкий спектр материалов для формирования покрытия, включая полимеры, керамику, металлы и полупроводники [39], [53]. Это повторяющийся и хорошо воспроизводимый метод, который позволяет достигать высокой производительности, он не требует использования очень сложных материалов или оборудования и выполняется в комнатных условиях. Кроме того, биомедицинские приложения могут быть разрешены за счет использования биосовместимых материалов.

В отличие от ЛБ-схем, ЭСС-обработка допускает самовосстановление дефектов на молекулярном уровне, которые могут возникать в отдельных монослоях по мере постепенного добавления дополнительных монослоев к подложке в процессе синтеза. Кроме того, электростатическая самосборка позволяет использовать слои из разных материалов с разными сенсорными свойствами [54], тогда как пленки ЛБ состоят из одного химического вещества.

Для получения воспроизводимых пленок необходимо точно контролировать ряд параметров, таких как рН, концентрация, ионная сила, температура отверждения или соотношение между используемыми полиэлектролитами. Изучение и понимание параметров изготовления широко освещались в литературе многими авторами с использованием различных материалов [55, 56]. Кроме того, метод ЭСС хорошо воспроизводим, хотя и занимает много времени, для многослойного изготовления и промышленных применений. Благодаря указанным выше характеристикам ЭСС он широко используется при изготовлении волоконно-оптических датчиков для широкого спектра применений [40, 52, 53]. Частным случаем ЭСС является метод послойного нанесения полиэлектролитов.

Метод ЭСС был использован для изготовления рефрактометров МСВ с покрытием [57, 58], что позволило повысить чувствительность до десяти раз [59, 60] по сравнению с необработанными МСВ. Техника ЭСС широко

используется при изготовлении датчиков рН путем включения колориметрического рН-индикатора [61, 62] или флуоресцентного [63] индикатора в полимерную матрицу или с использованием самой матрицы из диоксида кремния [64] или полимера [65]. Оптические датчики рН на основе определения длины волны были изготовлены с использованием полимерного покрытия полициклический ароматический углеводород (ПАУ) и полиакриловая кислота (ПАА), чувствительного к рН. Для формирования интерферометрической нанополости Фабри-Перо [66] были изготовлены структуры ПАУ/ПАА на дистальном конце оптического волокна [67], на боковой поверхности МСВ [68], и на гетеросердцевинной структуре оптического волокна [69]. Покрытия ПАУ/ПАА были получены на оптических волокнах с покрытием оксида индия-олова, что позволило получить хорошие датчики относительной влажности с чувствительностью 5,4% на нм [70]. Наноструктурированные пленки ЭСС также были нанесены внутри и снаружи волокон с полый сердцевинной в качестве альтернативного подхода по изготовлению датчиков температуры и влажности и демонстрируют быстрое время отклика (~ 300 мс) в случае относительной влажности, подходящей для использования в мониторинге дыхания [71, 72].

В работе [73] описано использование метода ЭСС для изготовления полимерного покрытия на МСВ для обнаружения различных катионных частиц (K^+ , Na^+ и Ca^{2+}), растворенных в воде. Обнаружение Hg^{2+} также рассматривалось в [74] с помощью покрытия полимер/краситель ЭСС, нанесенного на U-образное оптическое волокно. В альтернативном подходе, использованном в [75], используется пористая структура ПДДА/ SiO_2 для улучшения реакционной способности устройства. Имобилизация парохромных соединений на наконечниках оптических волокон с помощью метода ЭСС [76, 77] также позволила обнаруживать, отслеживать и анализировать летучие органические соединения, такие как ароматические соединения, которые могут вызывать серьезные неблагоприятные последствия для здоровья.

Таким образом, наноструктурированные покрытия продемонстрировали любопытные свойства для изготовления сенсоров благодаря тесному контакту с молекулами на нано уровне. Некоторые из методов формирования наноструктурированных покрытий уже давно известны, как в случае физического осаждения из паровой фазы, но они были пересмотрены для применения к модификации микроструктурированных оптических волокон из-за их особой геометрии. Другие методы, такие как центрифугирование или электроосаждение, требуют предварительной модификации оптического волокна. Все они имеют ряд преимуществ и недостатков по сравнению друг с другом, и выбор зависит, главным образом, от области применения, для которой они предназначены, материала преобразователя, используемой оптической техники и, конечно же, бюджета.

Выводы к главе 1

Анализ литературных данных показал, что целесообразность использования МСВ-ПС заключается в особенностях спектральных характеристик, позволяющих регистрировать изменение показателя преломления среды, заполняющей каналы в структуре волокон, а так же наличием полый сердцевины большого диаметра. При этом в литературе практически не изучены вопросы, касающиеся физико-химических закономерностей изменения свойств МСВ при модификации внутренней поверхности.

Таким образом, изучение физико-химических закономерностей и разработка методик модификации внутренней поверхности микроструктурированного стекла с полый сердцевинной для решения задач оптимизации их применения в качестве оптических элементов биодатчиков является актуальной задачей.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В главе приведено подробное описание используемых в работе материалов и веществ – микроструктурированного стекла с поллой сердцевинной, полимеров для модификации их внутренней поверхности, вносимых наночастиц (магнитные наночастицы, люминесцентные полупроводниковые квантовые точки), описаны методики проведения экспериментов и обработки результатов.

2.1 Микроструктурированные оптические волокна с поллой сердцевинной

В работе использовали МСВ-ПС с большим периодом решетки структурной оболочки производства фирмы ООО НПП «Наноструктурная Технология Стекла» (г. Саратов). МСВ-ПС получены на основе микрокапиллярной технологии стекла [78].¹

Капилляры получены при расплаве стекла по стандартному методу путём протяжки на оборудовании, состоящем из печки, фильерной детали и устройства протяжки. В печь (при нагреве не более 1000 °С) помещают стеклянную заготовку, где происходит плавление стекла, а форму, габаритные размеры и будущую конфигурацию изделия производит фильера, фильерная деталь и работа протяжного механизма.

Далее полученные стеклянные капилляры собирают в пачку желаемой формы с требуемой периодичностью, причем финальная геометрия структурной оболочки формируется при укладке промежуточных звеньев в одно целое. Конечное стеклянное волокно собирается из более мелких сформированных пачек капилляров, с последующей протяжкой в готовое изделие.

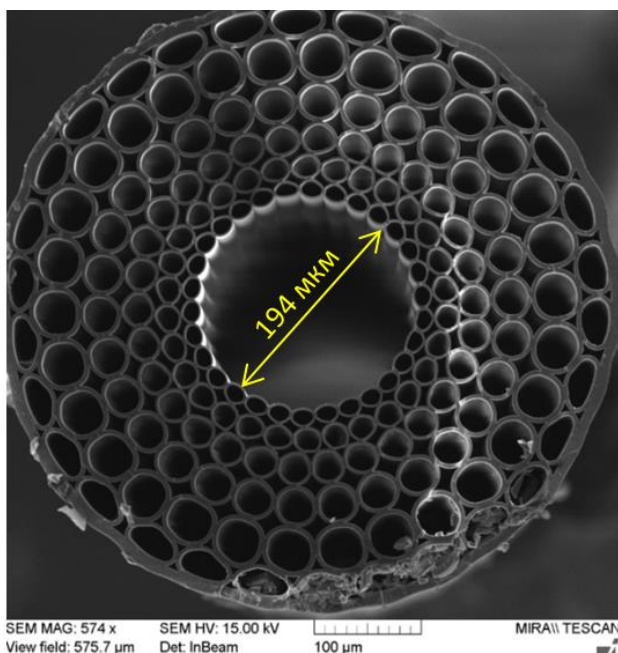
В центре симметрии МСВ присутствует поллая сердцевина, она образуется на этапе сборки волокна путем замены одного или нескольких стеклянных капилляров на похожую по геометрии пропускную втулку.

¹ Автор выражает благодарность ООО НПП «Наноструктурная Технология Стекла» (г. Саратов) и его сотрудникам (Скибина Ю.С., Занишевская А.А.) за предоставленные образцы и помощь в работе.

Стеклянные волокна, свойства которых изучались в данной работе, изготовлены из стекла марки С89 (легкоплавкое оптическое стекло, состоящее из 72% SiO_2 , 16% Na_2O и небольшого количества примесей CaO , MgO и BaO). Показатель преломления данной марки стекла $n = 1.519$ на длине волны 550 нм. Используемое стекло прозрачно в видимом спектре излучения электромагнитных волн.

В работе использовали два типа образцов МСВ-ПС. Структура первого типа (рисунок 11А), с диаметром полой сердцевины 194 мкм, толщиной 1 ряда стенки капилляра в среднем 1,9 мкм; первый ряд диаметром 14 мкм, второй ряд - 19 мкм, третий ряд – 25 мкм, четвертый ряд – 31 мкм, пятый ряд - 35 мкм. Структура второго типа (рисунок 11Б), с диаметром полой сердцевины 283,7 мкм, первый ряд диаметром 38 мкм, второй ряд – 54,8 мкм, третий ряд – 32,5 мкм.

А



Б

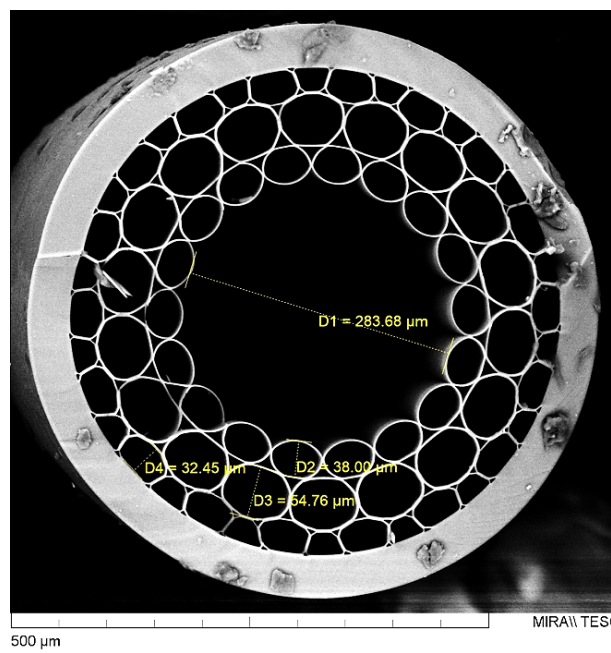


Рисунок 11. СЭМ изображение МСВ-ПС. (А) первый тип, (Б) второй тип.

В работе использовали образцы длиной 6 см. Нарезали образцы керамическим ножом, а затем аккуратно надламывали и тянули. Полученная зависимость показателя преломления стекла от длины волны представлена на рисунке 12.

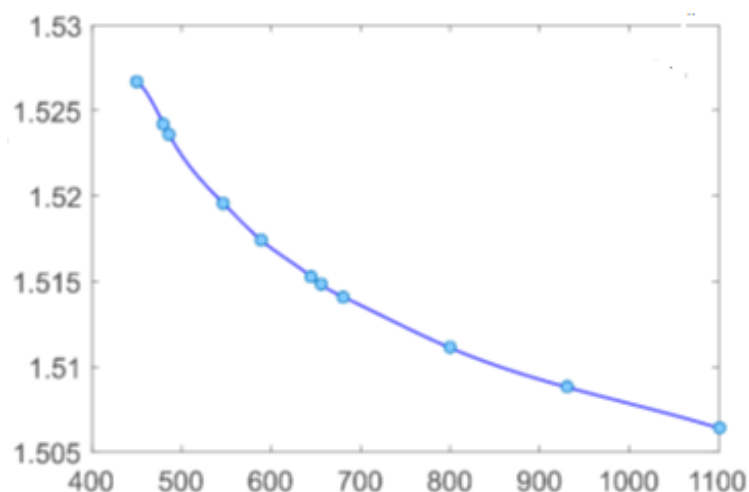
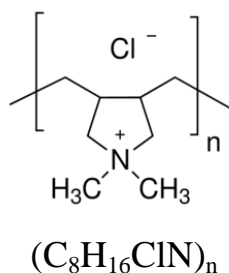


Рисунок 12 Зависимость показателя преломления стекла от длины волны света.

2.2. Полимеры для модификации внутренней поверхности МСВ-ПС

Для модификации МСВ-ПС использовали следующие полимеры:

- 1.) Полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДДА).



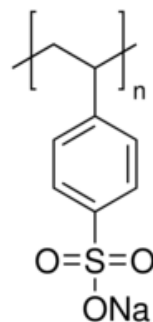
В качестве поликатиона в работе использовали три разновидности данного полимера с различной молекулярной массой: низкой (Low) 100 – 200 кДа, средней (Medium), 200 – 350 кДа и высокой (High) 400 – 500 кДа. Полимеры закуплены в Sigma-Aldrich. Характеристики растворов этих полимеров, используемых в работе, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства растворов полидиаллилдиметиламмоний хлорида, согласно данным производителя. [79].

Название и каталожный номер фирмы	Среднее значение молекулярной массы полимерной молекулы, г/моль	Концентрация исходного раствора, м.д., %	Показатель преломления для исходного раствора, D	Вязкость при 25 °С, сР	Плотность при 25 °С, г/мл
Low (низкий), 409014	100 000-200 000	20	1,375	60-180	1,04
Medium (средний), 409022	200 000-350 000	20	1,375	250-500	1,04
High (высокий), 409030	400 000-500 000	20	1,37	600-900	1,04

Готовили растворы ПДДА с добавлением NaCl; конечная концентрация раствора 2 мг/мл в 0,15 М NaCl.

2.) Полистиролсульфат натрия (ПСС) – использовался в качестве полианиона. Полимер закуплен в Sigma-Aldrich. в виде порошка, средний молекулярный вес 70 кДа.



Готовили исходный водный раствор ПСС с концентрацией 250 мг/мл. Рабочие растворы имели концентрацию 2 мг/мл; с добавлением 0,15 М NaCl для диссоциации с образованием анионов или присоединением протонов с образованием катионов.

2.3. Получение магнитных наночастиц и их характеристика

Наночастицы магнетита были получены при pH 12 при мольном соотношении $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+} = 2:1$ в отсутствие кислорода. Для предотвращения агрегации наночастиц их поверхность покрывали молекулами лимонной кислоты [80].

МНЧ синтезировали с использованием метода, описанного в статье [81], для стабилизации использовали лимонную кислоту². Для получения наночастиц магнетита использовали тетрагидрат хлорида железа (II) (99,8%, Aldrich), гексагидрат хлорида железа (III) (99,8%, Aldrich), гидроксид натрия (99,8%, Fluka) и лимонную кислоту (99,8%, Aldrich). Все реагенты использовались в том виде, в каком они были получены. Наночастицы магнетита синтезировали на реакционной установке, представленной на рисунке 13.

Наночастицы магнетита получали химическим осаждением из смешанного раствора солей двух и трехвалентного железа. Исходный раствор реагентов готовили растворением $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,65 г) и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,24 г) в 12 мл воды при перемешивании с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре [82]. Затем в реакционную камеру помещали 0,1 М раствор NaOH (100 мл). Для последующей стабилизации коллоида использовали раствор лимонной кислоты с концентрацией 20 мг/мл (100 мл). Для удаления растворенного кислорода через раствор барботировали азот в течение 10 мин (рис. 13, канал 1). Затем закачивали раствор солей железа под давлением азота в течение несколько секунд в раствор гидроксида натрия при тщательном перемешивании (рис. 13, канал 2), и смесь перемешивали в течение 30 минут в атмосфере азота.

Образовавшийся черный осадок наночастиц магнетита осаждали с помощью постоянного магнита, а супернатант сливали, вытесняя его с азотом [80] в отстойную камеру (рис. 13, канал 4). Затем к осадку добавляли

² Автор выражает благодарность за предоставленные образцы магнитных наночастиц к.ф.-м.н Герману С.В.

раствор лимонной кислоты с концентрацией 20 мг/мл (25 мл) при перемешивании под давлением азота (рис. 13, канал 3) и снова перемешивали. Процедуру повторяли четыре раза (до израсходования раствора лимонной кислоты). За счет стабилизирующего действия цитрат-ионов размер частиц и скорость оседания коллоидов уменьшаются в процессе отмывки. В последнем цикле промывки оставалось 5–10 мл жидкости; систему интенсивно перемешивали. Полученный коллоидный раствор магнитных наночастиц помещали в диализный мешок, погружали в сосуд с дистиллированной водой (1–1,5 л) и диализовали в течение 4 суток при осторожном перемешивании, меняя воду каждые 12 часов. Все процессы перемешивания и промывки реагентов проводили в атмосфере азота при давлении, регулируемом в каналах с помощью системы клапанов. Концентрация образовавшегося магнитного коллоида, определенная методом сухого остатка, составляла 5 мг/мл [80].

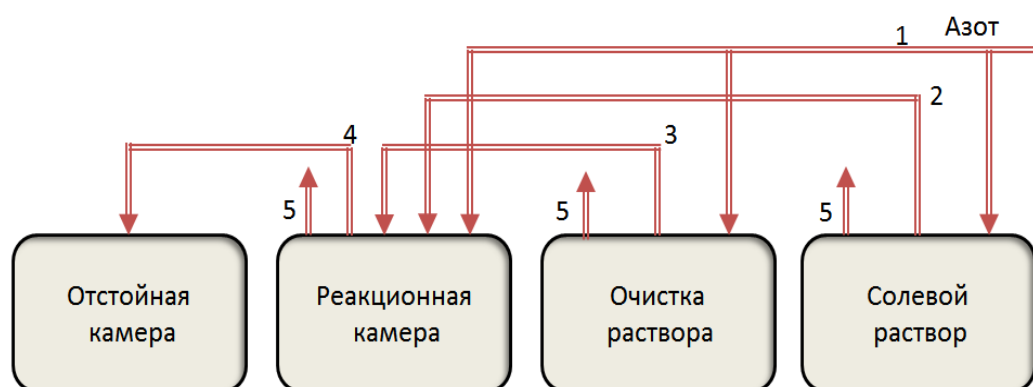


Рисунок 13. Четырехкамерная установка для синтеза гидрозолей магнетита: (1) канал подачи азота в камеры, (2) канал подачи раствора соли железа в раствор гидроксида натрия, (3) канал подачи озольного раствора, (4) выпускной канал и (5) клапаны, связанные с атмосферой для создания градиентов давления [80].

Наночастицы магнетита образуются в результате следующей химической реакции [83]:



2.4 Получение люминесцентных квантовых точек

Образцы ядер КТ структуры $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ были синтезированы по методике, ранее разработанной в нашей лаборатории [84]³. Синтез КТ состоит из двух стадий: синтез ядер AgInS_2 , и покрытие полученных ядер оболочкой ZnS .

- Синтез ядер AgInS_2

0,1 мл водного раствора AgNO_3 (0,1 М) и 0,2 мл водного раствора тиогликолевой кислоты (1,0 М) и 0,02 мл водного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5,0 М) добавили к 9,6 мл воды Milli-Q при перемешивании при комнатной температуре. Полученная мутная желтоватая суспензия становится прозрачной после добавления 0,045 мл водного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5,0 М) и бесцветной после добавления 0,07 мл водного раствора InCl_3 (1,0 М), растворенного в HNO_3 (0,2 М). Затем при перемешивании добавляли 0,1 мл водного раствора Na_2S (1,0 М) и полученный раствор нагревали на водяной бане при 90–95 °С в течение 20 минут.

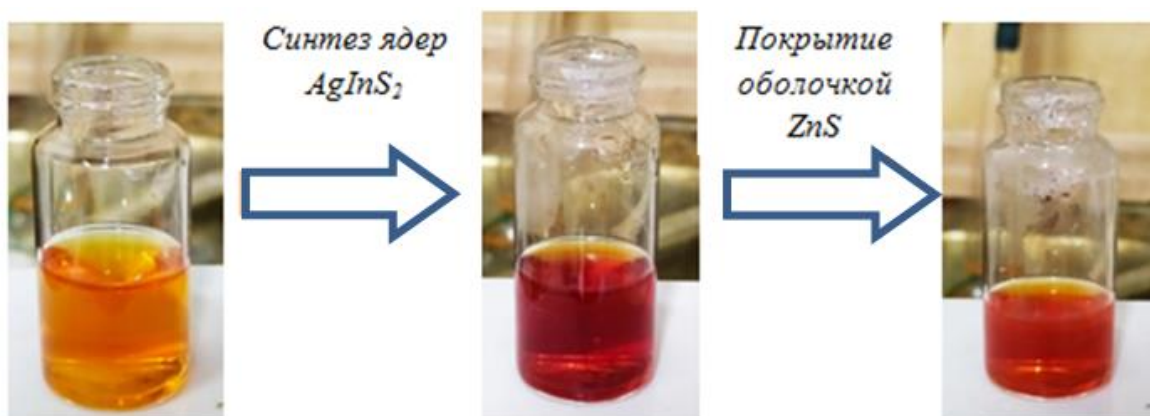


Рисунок 14. Снимки КТ $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$, полученных водным синтезом. Соотношение реагентов $\text{Ag}:\text{In}=2:7$ ($\text{Zn}:\text{Ag}=10:1$).

³ Автор выражает благодарность за предоставленные образцы квантовых точек Пономаревой Т.С.

- Покрытие ядер AgInS_2 оболочкой ZnS

С целью повышения устойчивости КТ к окислению и агрегации их покрывали защитной оболочкой, состоящей из сульфида цинка, путем термического разложения меркаптоацетата цинка (II) на поверхности КТ. При интенсивном перемешивании добавляли 0,1 мл водного раствора тиогликолевой кислоты (1,0 М) и 0,1 мл водного раствора $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (1,0 М), который был растворен в растворе HNO_3 (0,01 М). Раствор дополнительно нагревали в течение 30 минут для формирования условной оболочки.

- Фракционирование квантовых точек $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$

Для выделения фракций КТ с узким распределением по свойствам (размер и спектр испускания) проводили фракционирование синтезированных КТ. К 10 мл полученного коллоидного раствора добавляли 2,5 мл изопропилового спирта, чтобы инициировать агрегацию КТ, приводящую к формированию мутного раствора. В результате последующего центрифугирования при 4500 об/мин в течение 5 минут формировался осадок, который отделяли и обозначали далее, как фракцию №1. Затем добавляли свежую меньшую порцию изопропилового спирта (1 мл), что снова приводило к образованию мутного раствора, который также центрифугировали при 4500 об/мин в течение 5 минут, и осадок собирали. Эту процедуру повторяли 3 раза с 1 мл изопропилового спирта для получения осадков, которые были обозначены как фракции №2-№4. Полученные фракции КТ растворяли в 1 мл воды Milli-Q и хранили в темноте при комнатной температуре.

- Гель-электрофоретическое разделение в агарозном геле

Для качественной оценки заряда полученных КТ исследовали их поведение в электрическом поле. В форму для электрофореза вносили 1,5% раствор агарозы (трис-борат- этилен диамин тетра уксусная кислота (ЭДТА)-

буфер, 0,5 М), добавляли образцы КТ (0,02 мл). После того как форму поместили в ванну для электрофореза, ее заполнили буфером (TRIS-борат-ЭДТА, 0,5 М) и подключали ток. Параметры электрофоретического разделения: 102 мА, 120 В, 12,2 Вт, время 20 минут.

2.5 Аппаратура и техника измерений

Для получения увеличенных изображений поперечных сечений образцов МСВ-ПС и измерения геометрических параметров их внутренней структуры использовали оптический микроскоп Carl Zeiss Axiostar Plus с набором микрообъективов и установленной на нем фотокамерой Canon Power Shot [78] А640 и прилагающимся программным обеспечением AxioVision Rel. 4.6.

Спектрофотометр марки UV-VIS Spectrophotometer UV-1800 (Shimadzu, Япония) использовался для измерения спектров поглощения КТ, а на спектрофлуориметре Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer (фирма Agilent Technologies) регистрировали спектры люминесценции в кварцевых кюветах ($l=10$ мм) [78].

Магнитно-резонансная томография МСВ-ПС с нанокompозитным покрытием была исследована с помощью клинического сканера Achieva (Philips, Нидерланды), работающего до 1,5 Т.

На сканирующем электронном микроскопе марки TESCAN MIRA II LMU (Tescan, Czech Republic) производился анализ морфологии поверхности образцов МСВ-ПС.

Для определения характеристик дисперсных систем использовали Zetasizer Ultra Red Label (фирма «Malvern Panalytical», U.K.)

Во всех экспериментах использовали деионизированную воду, очищенную с помощью трехступенчатой системы очистки Millipore Milli-Q Plus 185 (удельное сопротивление 18,2 МОм см).

Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) наночастиц получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа Libra-120 (Carl Zeiss, Германия), работающего при 120 кВ.

Спектры пропускания и люминесценции образцов МСВ-ПС регистрировали на анализаторе AvaSpec-HS2048XL, источник излучения - лампа Torlabs sl5600, спектр излучения представлен на рисунке 15. Изображение и схема экспериментальной установки представлены на рисунке 16.

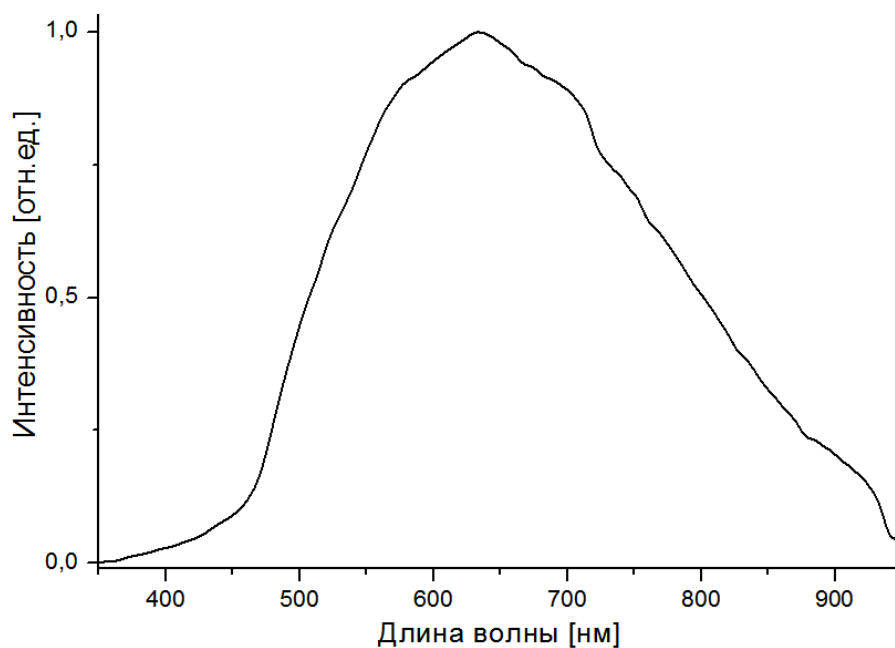
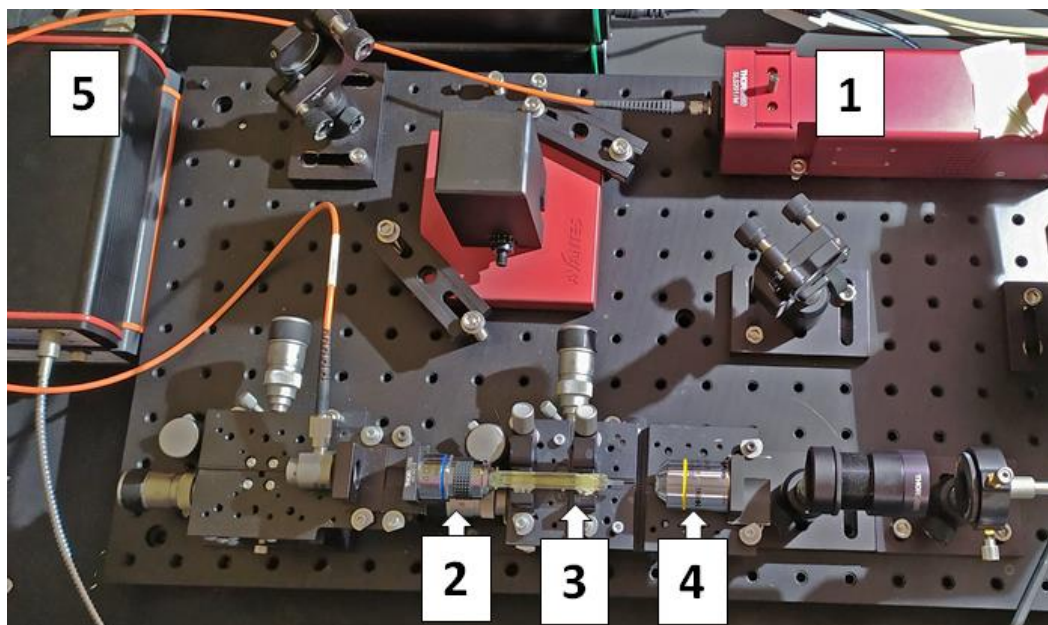


Рисунок 15. Спектр излучения галогенной лампы Torlabs sl5600



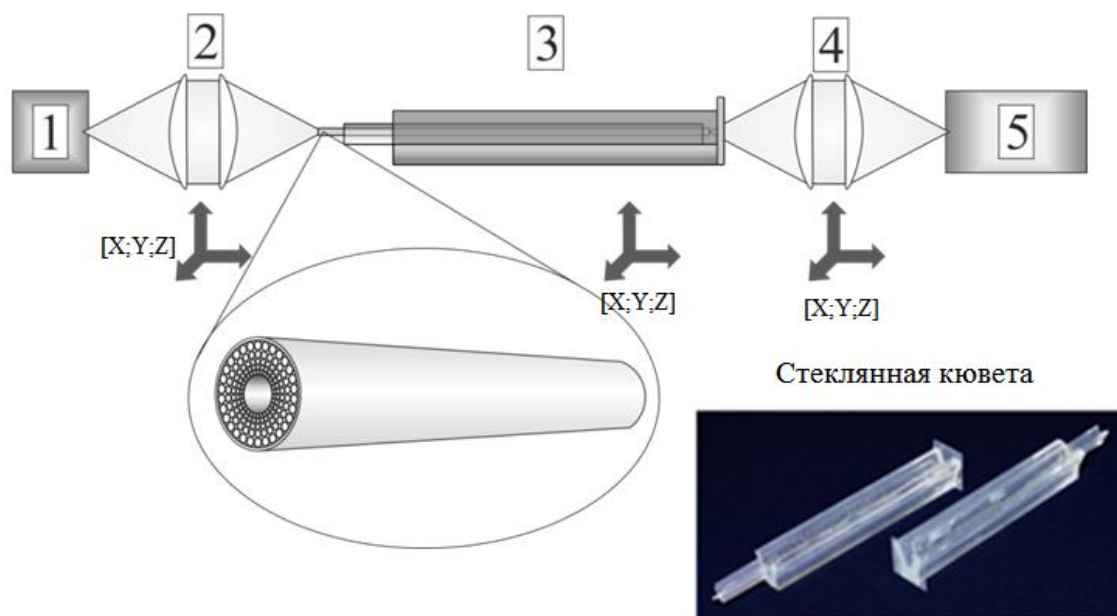


Рисунок 16. Изображение (сверху) и схема (снизу) экспериментальная установка, включающей: 1 – широкополосный источник излучения (галогенная лампа с оптоволоконным выходом); 2, 4 – оптические элементы для фокусировки излучения, установленные на трехкоординатные подвижки; 3 – образец микроструктурного волокна, интегрированный в специальную стеклянную кювету-держатель, установленную на трехкоординатную подвижку; 5 – спектрометр. [85]

Эксперимент проводили следующим образом: исходный образец МСВ-ПС помещали в кювету-держатель, а источник излучения направляли таким образом, что бы достигнуть максимальной интенсивности оптического светового сигнала на спектрометре, посредством юстировки трехкоординатных подвижек, на которых установлены микрообъектив для ввода излучения, кювета с образцом и микрообъектив для сбора излучения. Установленная на персональный компьютер управляющая программа для спектрометра позволяла отслеживать уровень сигнала в режиме реального времени. После достижения максимальной интенсивности на приемнике излучения, регулировали в управляющей программе время экспозиции элементов линейки прибора с зарядовой связью спектрометра добивались одного и того же заранее установленного значения интенсивности на приемнике (100 относительных единиц интенсивности в программе спектрометра) [85]. При этом программа была настроена на автоматическую

фиксацию спектра с учетом опорного спектра источника, что позволяло избавиться от влияния спектра излучения лампы и передаточной функции оптических элементов схемы на получаемый в конечном результате спектр пропускания исследуемого образца [85]. Спектр оптического сигнала, проходящего по образцу микроструктурного волокна, записывали в файл в виде двумерного массива данных (дискретной функции), где переменной являлось значение длины волны, а значением функции – интенсивность сигнала, измеряемая в безразмерных единицах.

Для уменьшения вероятности ошибки измерения и контроля повторяемости, после регистрации и сохранения, полученный спектр пропускания исходного (немодифицированного) волокна сравнивали с полученными ранее спектрами пропускания других образцов из той же партии (типа - размерной линейки) [85].

2.6 Заполнение МСВ-ПС и методика проведения эксперимента

Образец МСВ-ПС заполняли поочередно растворами полимеров. Проводили нанесение в трех сериях экспериментов – с использованием ПДДА с разной молекулярной массой и одного образца ПСС. Полимер ПДДА был выбран в качестве полиионного электролита из-за своих антисептических свойств. А ПСС может нести большой отрицательный заряд.

Перед нанесением полимеров волокна промывали при помощи пипет-дозатора два раза дистиллированной водой (по 100 мкл), после чего заполняли растворами ПДДА разной молекулярной массы (низкой 100-200 кДа, средней 200-350 кДа, высокой 400-500 кДа) с одинаковой массовой концентрацией полимеров. Концентрация растворов составила 2 мг/мл в 0,15 М NaCl. Вносили 100 мкл раствора и оставляли на 10 минут, затем промывали 2 раза водой. После промывки МСВ заполняли раствором ПСС. Вносили 100 мкл раствора и оставляли на 10 минут, в конце промывали водой еще 2 раза. Таким образом формировали каждый из бислоев. Схема формирования одного бислоя представлена на рисунке 17.

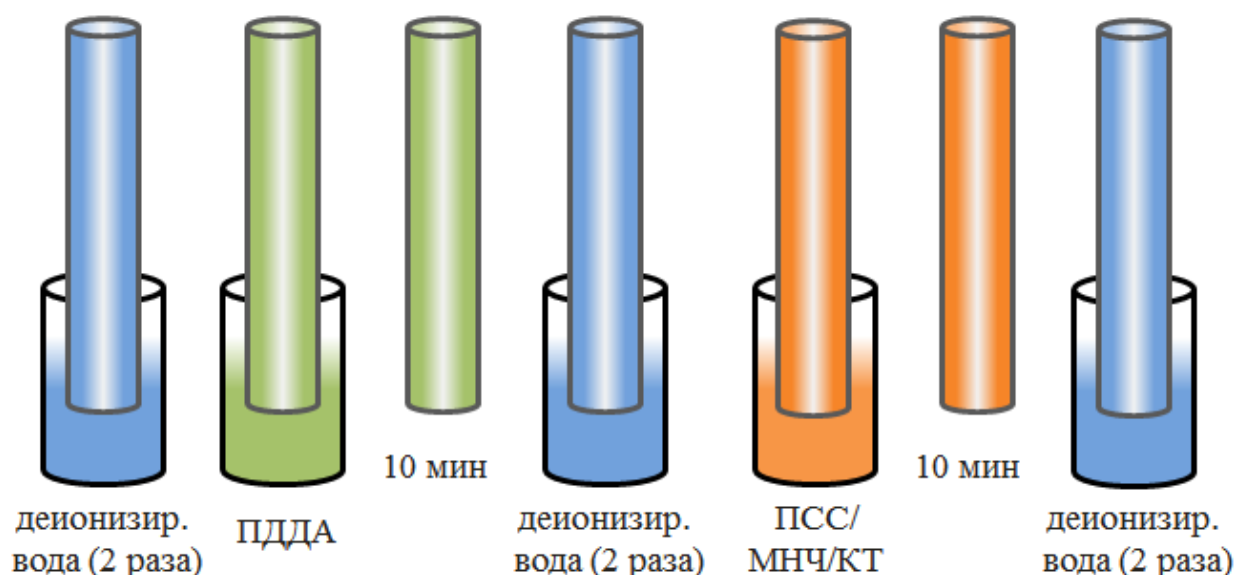


Рисунок 17. Схематическое изображение процесса нанесения 1 бислоя ПДДА/ПСС; ПДДА/МНЧ; ПДДА/КТ.

ГЛАВА 3. МОДИФИКАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН С ПОЛОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО НАНЕСЕНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

В данной главе изучено влияние модификации внутренней поверхности МСВ-ПС полимерным покрытием на основе слоев ПДДА/ПСС. При нанесении покрытия варьировали следующие параметры: молекулярную массу ПДДА (низкая 100-200 кДа, средняя 200-350 кДа, высокая 400-500 кДа) и количество бислоев ПДДА/ПСС.

Целью данной главы является изучение влияния полимерных слоев, нанесенных на внутреннюю поверхность МСВ-ПС, на оптические свойства МСВ-ПС, установление качественных и количественных зависимостей.

Задачи главы:

Изучение поведения полиэлектролитов ПДДА и ПСС в водных растворах, в том числе при совместном присутствии.

Модификация внутренней поверхности МСВ-ПС полиэлектролитными слоями.

Изучение закономерностей влияния толщины полимерного покрытия внутренних стенок и полый сердцевины МСВ-ПС в процессе нанесения полиэлектролитных слоев.

Оценка влияния молекулярной массы ПДДА на сдвиги спектров пропускания

Оценка влияния полимерного покрытия на форму и положение спектров, изучение факторов, влияющих на спектральные изменения.

3.1 Полионная сборка как метод формирования планарных слоев

В последние годы самоорганизация полимеров все чаще используется для подготовки четко определенных поверхностей, расширяя использование установленных методов соединений с низкой молекулярной массой. При использовании таких методов полимерные пленки формируются на подложках спонтанно благодаря сбалансированному взаимодействию между подложкой, полимером (или его предшественником) и средой. Обычно получают очень тонкие, часто мономолекулярные слои. Повторяющиеся этапы осаждения обеспечивают точный контроль общей толщины покрытий в диапазоне от нескольких ангстрем до микрометрового диапазона. Кроме того, пошаговые процедуры позволяют провести тонкое структурирование. В дополнение к получению однородных покрытий можно легко построить решетки, градиенты или ступени определенной высоты в молекулярном размере.

Важным моментом, который следует учитывать при работе с полионной сборкой, является кинетический контроль процесса. Адсорбция полиэлектролита при нормально выбранных условиях практически необратима [86], так что необходимо следить за кинетикой образования равновесных структур. Это повышает универсальность метода, но предполагает необходимость тщательной настройки различных параметров процесса для контроля роста пленки. Получение таких систем перспективно с точки зрения создания покрытий с заданными физическими и физико-химическими свойствами, коэффициентом отражения и интерференционных фильтров. Также возможно создание нанокompозитных систем с функциональными наночастицами, которые могут быть применены для изготовления постоянных магнитов, сред для записи и хранения информации, функциональных элементов в магнитных и оптических датчиках.

3.1.1 Полиэлектролиты

Полиэлектролиты - это полимеры, в состав молекул которых входят группы, способные к ионизации в растворе с образованием полиионов; они делятся на синтетические и природные. Особым классом полиэлектролитов являются полиамфолиты, которые могут при ионизации образовывать как поликатионы, так и полианионы.

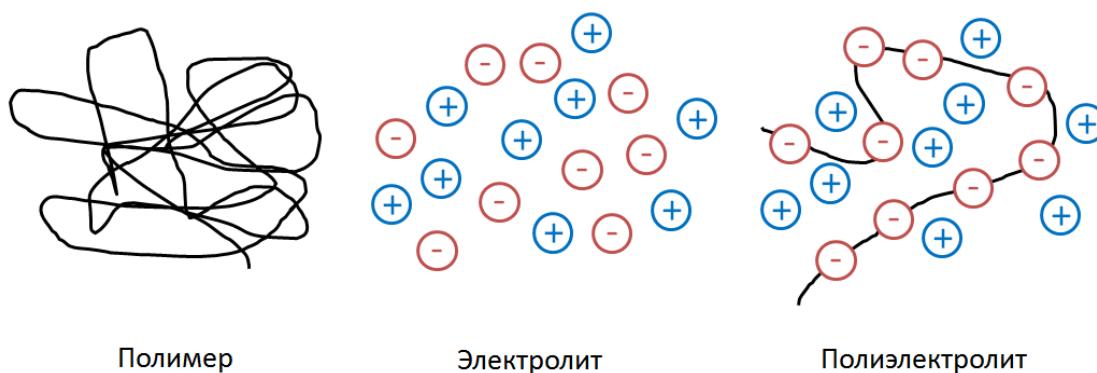


Рисунок 18. Графическое изображение молекулы полиэлектролита.

При растворении в полярном растворителе макромолекула полиэлектролита диссоциирует с образованием полииона и низкомолекулярных противоионов. В растворе полимерная цепь несет на себе заряженные группы, а в окружающей среде присутствуют низкомолекулярные ионы противоположного знака - противоионы. Анионные полиэлектролиты содержат одну из следующих кислотных групп: $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{O}-\text{SO}_3^-$, $-\text{CSS}^-$, $-\text{OPO}_3^{2-}$. К поликатионам относят полиэлектролиты, содержащие основную группу, например, содержащую четвертичный азот: $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{NH}^+$. Белки являются природными амфотерными полиэлектролитами, поскольку способны проявлять как кислые, так и основные свойства. Причиной является присутствие в их составе как кислотных, так и основных групп, входящих в состав аминокислот. Например, в щелочной среде (рН 7-14) молекула белка диссоциирует, отдавая протон, и заряжается отрицательно, тогда как в кислой среде (рН 1 - 7) подавляется диссоциация кислотных групп, реализуется протонирование и на молекуле белка возникают катионные

группы. В таблице 2 приведены значения изоэлектрической точки белков (ИТБ) для некоторых природных полиэлектролитов. Таким образом, варьируя значение рН можно использовать белки (либо другие соединения с аналогичными свойствами) для построения полиионных слоев и модификации ими поверхности.

Таблица 2. Значения изоэлектрической точки некоторых природных полиэлектролитов

Полиэлектролит	ИТБ	Полиэлектролит	ИТБ
Альбумин яйца	4,8	Казеин	4,6
Гемоглобин	6,8	Шелк	5,0
Желатин	4,7	Шерсть	4,6

На рис. 19 представлены структурные формулы фрагментов молекул нескольких синтетических полиэлектролитов, наиболее часто используемых в методе полиионной сборки. Наиболее часто используются следующие поликатионы: поли(аллиламина) гидрохлорид (ПАА), поли(этиленимин) (ПЭИ), поли(диметилдиаллиламмония) хлорид (ПДДА) и полианионы: поли(стиролсульфонат) натрия (ПСС), поливинилсульфат (ПВС). Перечисленные полиэлектролиты растворимы в воде. Так, растворимость в воде полистиролсульфоната натрия (ПСС) обеспечивает присутствие SO_3^- группы.

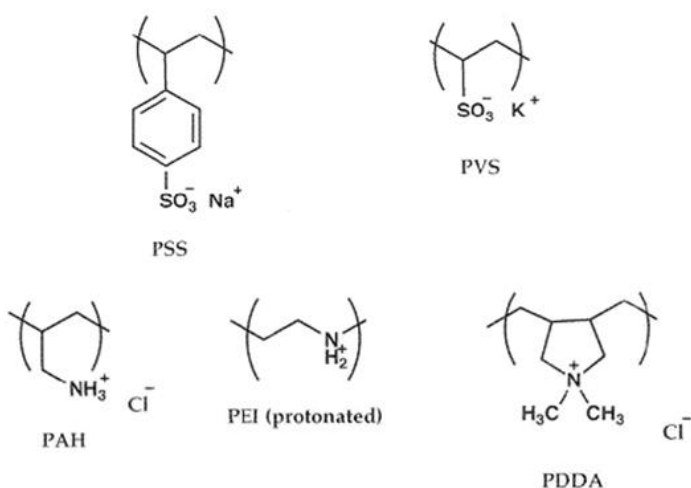


Рисунок 19 Структурные формулы фрагментов молекул полиэлектролитов

3.1.2 Полиэлектrolитные покрытия, сформированные методом полиионной сборки на плоских подложках

Метод полиионной сборки перспективен для получения наноразмерных мультислойных пленок. Получение ансамблей на основе различного рода молекул с применением метода последовательной адсорбции впервые предложил в 1966 году Илер, а далее применил Маллоук [89]. Обычно твердая подложка с заряженной поверхностью кратковременно подвергается воздействию раствора полииона с противоположным зарядом. Количество адсорбированного материала самоограничивается. Излишки полимерного раствора, прилипшие к подложке, удаляются простой промывкой. В надлежащих условиях полимерный материал с более чем стехиометрическим числом зарядов (относительно подложки) адсорбируется, так что знак поверхностного заряда меняется на противоположный. В результате, когда подложка подвергается воздействию второго раствора, содержащего полиион противоположного заряда, адсорбируется дополнительный слой полииона - это снова меняет знак поверхностного заряда. Последовательные циклы с чередующейся адсорбцией полианионов и поликатионов приводят к ступенчатому росту полимерных пленок (рис. 20). Помимо электростатических связей существенную роль могут играть и другие виды взаимодействий: водородная связь, донорно-акцепторная связь и гидрофобное взаимодействие.

Хотя метод полиионной сборки основан на электростатическом притяжении между положительно и отрицательно заряженными частицами, основной движущей силой, по-видимому, является энтропия, а не энтальпия. Подобно полиэлектролитным комплексам, образующимся в растворе [86], комплексообразование полиионов на заряженной поверхности высвобождает низкомолекулярные противоионы, тем самым увеличивая энтропию системы. Дополнительный энтропийный выигрыш может быть получен за счет высвобождения молекул растворителя из сольватной оболочки ионных

групп, связанных с полимером. Напротив, количество электростатических связей в общей системе не изменяется при адсорбции полиионов. Поэтому в первом приближении изменение энтальпии равно нулю. Однако количество ионов на адсорбированную молекулу/нанообъект может играть роль для связывания, а также эквивалентность этого числа для используемых поликатионов и полианионов.

Актуальным вопросом для полиионной сборки является предпочтительное сродство одних ионов к другим. Например, в соединениях с низкой молекулярной массой хлорид или бромид гораздо сильнее связывается с аммониевой группой, чем сульфонат, а натрий сильнее связывается с сульфонатной группой, чем с хлоридом или бромидом. Тем не менее, рост пленки протекает гладко при использовании, например, поли(стиролсульфонат) натрия и поли(-триметил-2-метакрилоилэтиламмоний)бромида [87] или поли(диаллилдиметиламмоний)хлорида [88].

Отсутствие чувствительности к природе противоионов является результатом энтропийного вклада в процесс адсорбции. Это объяснение подразумевает, однако, что успех метода может зависеть только от природы подвижных противоионов для молекул и нанообъектов, имеющих небольшое количество зарядов. В этом случае выигрыш в энтропии довольно низок и может быть компенсирован энтальпийным вкладом конкретных ион-ионных взаимодействий. Также в рамках этого рассуждения формирование полислоев может зависеть от факторов, контролирующих энтропию полимерных цепей, таких как молярная масса (по крайней мере, в диапазоне низких молекулярных масс), гибкость цепей и тому подобное.

С практической точки зрения, адсорбция первого слоя полиионных молекул на твердую подложку происходит более эффективно, если ее поверхность имеет заряд по знаку противоположный заряду наносимых молекул полиионов. Для того чтобы сообщить поверхности начальный

заряд, на нее часто наносят слой полиионного соединения, удерживающегося на поверхности за счет некоего другого, некулоновского механизма, например, за счет гидрофобных взаимодействий. Так, на поверхность подложки можно адсорбировать полиэтиленмин, зарядив, таким образом, поверхность положительно, т.е. сообщив поверхности начальный заряд. Затем на адсорбированный слой полиэлектролитов наносят следующий слой, состоящий из молекул противоположно заряженных полиионов. Многократное повторение стадий адсорбции и удаления (отмывки) молекул несвязавшегося полиэлектролита приводит к формированию многослойных пленок различной толщины на поверхности подложки. Число стадий адсорбции, а следовательно и количество сформированных бислоев, может составлять до несколько десятков, что приводит к формированию полиэлектролитных (ПЭ) пленок толщиной до микрона. В такие пленки на этапе их формирования можно встраивать наночастицы различной природы, в том числе на основе неорганических материалов, благодаря чему можно получать слои, обладающие, например, магнитными свойствами.

Пример адсорбции поликатионов и полианионов на плоскую подложку, имеющую отрицательный заряд, представлен на рисунке 20. Универсальный характер рассматриваемого метода полиионной сборки практически не ограничивает круг используемых компонентов, основное условие – наличие заряда, даже небольшого. Для формирования полиэлектролитных слоёв используют различные комбинации синтетических полиэлектролитов [89].

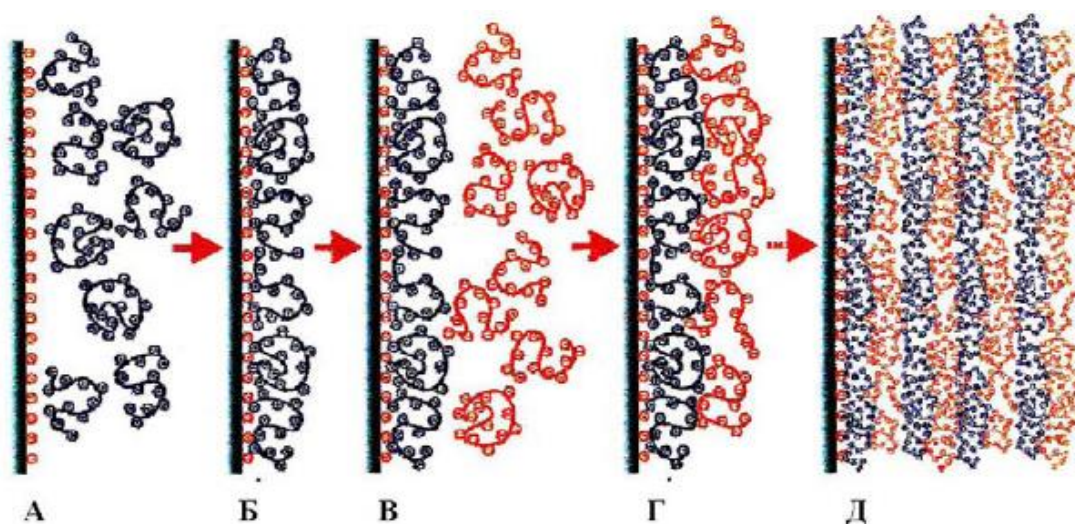


Рисунок 20. Схема последовательной адсорбции ПЭ на плоскую подложку. (А) – Погружение отрицательно заряженной подложки в раствор поликатиона, (Б) – адсорбция поликатиона и удаление промывкой не связавшихся молекул поликатион, (В) – помещение в раствор полианиона, (Г) - адсорбция полианиона и удаление промывкой не связавшихся молекул полианиона, (Д) – Сформированная многослойная полиэлектролитная плёнка на поверхности плоской подложки [89]

Рассмотрим материалы подложки, используемые в полиионной сборке. Материалы-носители должны нести хотя бы минимальный поверхностный заряд, который, если он не является присущим, может быть создан путем обработки поверхности. Если заряженную подложку привести в контакт с раствором полииона противоположного заряда, первый полимерный слой адсорбируется и прилипает по тому же механизму, что и последующий рост пленки.

Выбор субстратов определяется удобством их применения. Стекло, кварц, кремниевые пластины, слюда и подложки с золотым покрытием являются наиболее часто используемыми материалами. Благодаря своей прозрачности стекло и кварц удобны для использования в видимой и УФ-спектроскопии, а также в оптической микроскопии. Кремниевые подложки хорошо подходят для эллипсометрических исследований [90], и ИК-спектроскопических исследований [91], поскольку они прозрачны в широком ИК-диапазоне. Кроме того, их гладкая поверхность пригодна для

исследований отражательной способности рентгеновских лучей и для микроскопии ближнего поля. Альтернативой для этих целей являются слюда и термополированное стекло. Поверхности, покрытые золотом, позволяют проводить электрохимические исследования.

Все вышеперечисленные материалы дополнительно характеризуются наличием заряженных групп на поверхности. Силанольные группы на поверхности стекла и кварца, а также кремниевых пластин благодаря тонкому поверхностному слою оксида легко депротонируются в основных растворах. Обработка различными функционализированными силанами, такими как, например, триалкокси-3-аминопропилсилан, обеспечивает функционализацию группами, способными к диссоциации. Аналогичным образом обработка поверхности золота функционализированными тиолами или дисульфидами, соответственно, позволяет адаптировать как положительно (например, при нанесении цистеамина, так и отрицательно заряженные поверхности (например, при нанесении меркаптоундекановой кислоты [86].

Как обсуждалось выше, рост пленки зависит от выбранной пары полиэлектролитов, а также от условий адсорбции. Количество полиэлектролита, адсорбируемого во время первого цикла осаждения, зависит от используемой подложки и обработки ее поверхности. Обычно количество адсорбированного полимера за цикл осаждения увеличивается в течение первых 1–5 циклов осаждения, а затем приближается к постоянному значению [92]. Если используются слабо заряженные поверхности, этот переходный режим может растянуться даже на более чем пять циклов осаждения [93]. Однако, в конце концов, достигается постоянный рост. В таком режиме толщина бислоев характеристична для используемых полиэлектролитов и применяемых условий (концентрация полииона, ионная сила, этапы промывки, сушки и т. д.). Чтобы свести к минимуму нелинейный рост первых осаждаемых слоев, для функциональных пленок эффективно

предварительное покрытие подложки небольшим количеством бислоев простых, «невидимых» и хорошо ведущих себя систем (таких как поли(стиролсульфонат)/(полиаллиламин гидрохлорид) или поли(винилсульфат)/поли(этиленимин) перед адсорбцией представляющих интерес полиэлектролитов [94].

Начальное увеличение адсорбированного полиэлектролита для первых осажденных слоев можно объяснить несколькими факторами. Плотность заряда на поверхности относительно мала для большинства подложек, так что адсорбируется лишь небольшое количество полимера. Но ПЭ пленки, склонны к «самовосстановлению», что, предположительно, связано с перекомпенсацией заряда на этапе адсорбции. Кроме того, вероятность образования петель и хвостов увеличивается при удалении от поверхности, что позволяет адсорбировать более толстые слои [95].

Гибкие макромолекулы ПЭ способны при взаимодействии образовывать не только поверхностные контакты, но и контакты, приводящие к взаимопроникновению отдельных сегментов макромолекул друг в друга. Данное взаимопроникновение зависит от свойств полиэлектролита, таких как жесткость цепи, знак и плотность заряда, конформации макромолекулы полиэлектролита и т.д. Такой механизм адсорбции показан на рисунке 22.

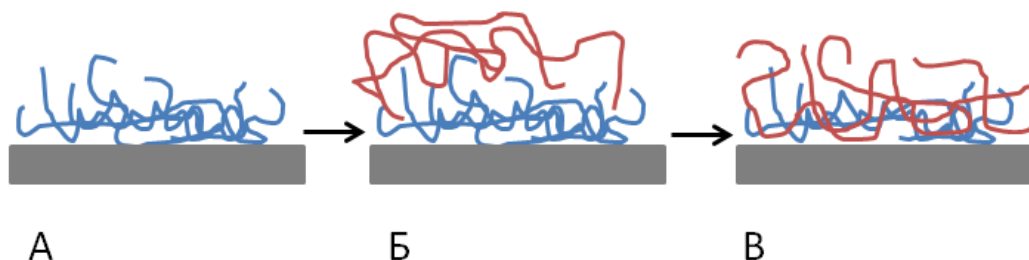


Рисунок 22. Иллюстрация последовательной адсорбции ПЭ на планарную подложку

В соответствии с данной схемой, после адсорбции первого слоя полиэлектролита (А) часть зарядов макромолекул остается нескомпенсированной и обуславливает поверхностный заряд. Благодаря

этому заряду при последующем нанесении противоположно заряженного ПЭ его макромолекулы взаимодействуют с уже адсорбированными макромолекулами и проникают между цепями первого ПЭ (Б). На следующей стадии происходит кооперативное взаимодействие между полиэлектролитами и уплотнение структуры образующегося полиэлектролитного комплекса (В). В результате на поверхности полиэлектролитных многослойных пленок присутствуют диссоциированные группы молекул ПЭ одного знака, однако четко выраженных полиэлектролитных слоев нет.

Существует так называемая «зонная модель» мультислойной полиэлектролитной пленки, согласно которой пленка может быть разделена на три области, как показано на рис. 23:

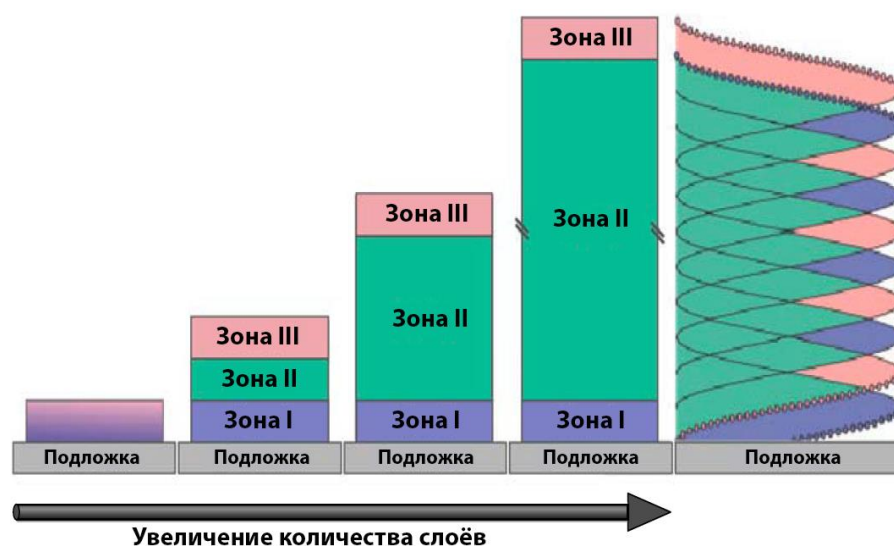


Рисунок 23. Зонная модель роста полиэлектролитной пленки и концентрационный профиль мультислоя, состоящего из 10 адсорбированных слоев. В структуре сформированной пленки выделены три зоны: зона прекурсор, свойства которой зависят от свойств поверхности подложки (Зона I); центральная зона - линейный рост пленки с компенсацией зарядов (Зона II) и поверхностная зона (Зона III) с избыточным нескомпенсированным зарядом на поверхности [89]

Добавление солей в растворы адсорбатов позволяет регулировать толщину отдельных адсорбированных слоев в широком диапазоне. Растворы с более высокой ионной силой в целом увеличивают толщину пленки и ее

плотность, но этот эффект не является обязательным. Шероховатость поверхности обычно увеличивается, но не во всех случаях. В то время как небольшое значение ионной силы может несколько ускорить процесс адсорбции, адсорбция замедляется при высокой ионной силе. Очень высокая ионная сила может вызвать десорбцию полимеров, особенно при использовании слабых полиэлектролитов [86].

Влияние pH на формирование полиэлектролитных пленок носит комплексный характер [96]. С одной стороны, увеличение количества кислоты, основания или буфера для установления заданного значения pH повысит ионную силу. Это должно привести к более толстым адсорбционным слоям. С другой стороны, многие из используемых заряженных групп, таких как протонированные амины или карбоксильные группы, склонны к протолитическому равновесию. Следовательно, отрегулированный pH будет изменять плотность заряда полиэлектролитов. Увеличение плотности заряда на адсорбирующем полимере будет способствовать более тонким адсорбционным слоям, тогда как увеличение плотности заряда на поверхности будет способствовать более толстым адсорбированным слоям [96]. Таким образом, влияние pH на общий рост пленки априори неясно. Экстремальные значения pH могут полностью предотвратить рост пленки, способствуя десорбции.

Структура покрытий из систем на водной основе чувствительна к изменениям влажности. Толщина пленки может меняться в зависимости от влажности воздуха, после погружения в водные растворы, или после сушки. Обычно плёнки демонстрируют хорошие свойства старения. Это можно объяснить наличием большого количества ионных пар, которые снижают подвижность полиэлектролитных цепей, тем самым фиксируют структуру адсорбционных слоев [86].

Хорошая стабильность покрытий, позволяет проводить химические реакции на пленках. Эту методику целесообразно использовать, если прямой

синтез функционализированных полиэлектролитов является трудоёмким. С практической точки зрения реакции можно разделить на две категории: первая включает реакции, которые вызываются физическими параметрами (фотохимические реакции), вторая включает реакции, требующие добавления химических реагентов.

Следует отметить, что оптически однородные покрытия получаются и при нелинейном росте пленки. О подобных наблюдениях сообщалось при изучении интерференционных цветов более толстых пленок [86]. Поэтому в целом метод полиионной сборки представляется малотребовательным, чрезвычайно универсальным методом получения однородных покрытий, по крайней мере, на уровне оптического разрешения.

3.1.3 Технология создания планарных наноразмерных покрытий

Практическая установка может быть чрезвычайно простой, т.е. просто погружая подложку в стаканы, наполненные растворами полимеров (рис. 21). Погружение можно выполнять вручную, хотя автоматические устройства для погружения позволяют обеспечить лучший контроль.

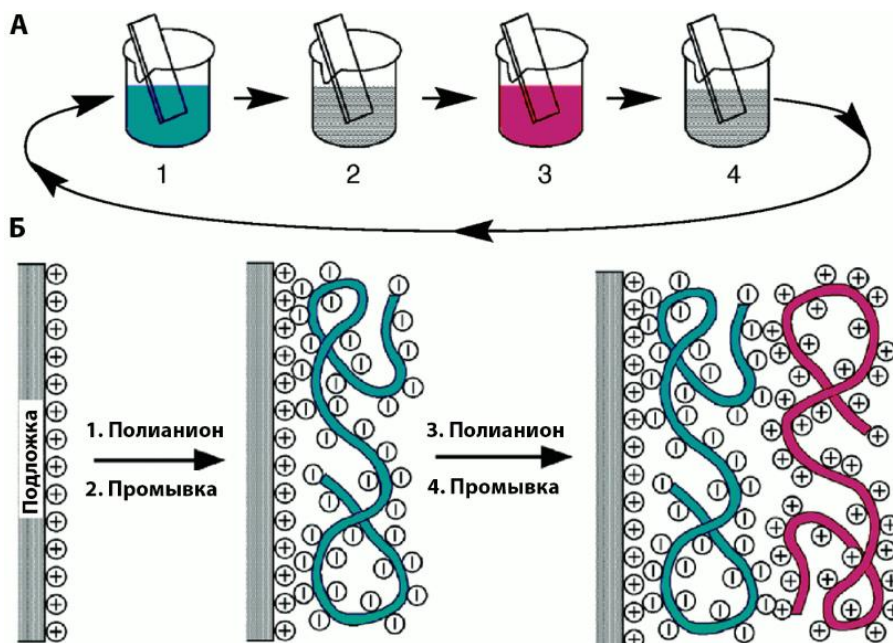


Рисунок 21. Формирование полиионных слоёв методом полиионной сборки: (А) – схема адсорбции; (Б) – структура покрытия

Этот метод является относительно быстрым, так как этапы адсорбции обычно длятся от 5 до 20 минут. Далее подложку промывают, чтобы исключить избыток полиэлектролита. Таким образом, промежуточная промывка влияет на количество адсорбированного вещества. Следующий слой наносят в растворе противоположно заряженного полиэлектролита. В результате из двух типов макромолекул, имеющих противоположные заряды, формируется бислой. Последующие слои наносятся тем же самым способом. Существует возможность получения ПЭ пленок на твердой подложке, которую впоследствии растворяют в органическом растворителе. Таким образом, формируются автономные пленки, которые в дальнейшем могут быть перенесены на твердую или пористую подложку [98].

3.2 Исследование водных растворов полимеров

Перед тем, как перейти к исследованию свойств наносимых слоев, было исследовано поведение используемых полиэлектролитов ПДДА и ПСС в растворах, поскольку именно из растворов осуществляется перенесение молекул полиэлектролитов на поверхность. Важно предотвратить формирование крупных агрегатов, которые могут исказить геометрию МСВ-ПС при нанесении и, соответственно, влиять на свойства полученных структур. При диссоциации/протонировании заряженных групп цепочечных молекул в водном растворе молекулы полиэлектролитов приобретают заряд, который распределен по всей длине молекулы и влияет как на суммарный заряд, так и на конфигурацию молекул полиэлектролитов. В связи с этим было проведено исследование зависимости величины дзета-потенциала и размера от концентрации индивидуальных полимеров в водных растворах.

Для создания постоянной ионной силы во всех исследованиях, описанных в диссертации, использовали 0,15 М водный раствор NaCl. Выбор данной концентрации NaCl обусловлен тем, что изотонический к плазме

крови раствор хлорида натрия позволяет использовать данную концентрацию в биологических объектах.

Для исследования использовали концентрации полиэлектролитов в интервале 0-1 мг/мл. Зависимость дзета-потенциала от концентрации ПСС и трех образцов ПДДА с различной молекулярной массой (низкая 100-200 кДа, средняя 200-350 кДа, высокая 400-500 кДа) приведена на рис. 24 (А). Как видно из данных рисунка, значение дзета-потенциала ПДДА в водном растворе не зависит от концентрации и молекулярной массы и находится в слабopоложительной области (0-5 мВ), что указывает на низкую степень протонирования в условиях эксперимента. Дзета-потенциал ПСС в растворе имеет четко выраженный отрицательный характер (~ -20 мВ), что указывает на высокую степень ионизации.

Для исследования смеси растворов полиэлектролита ПДДА/ПСС (рисунок 24Б) использовали концентрации в интервале от 0,05 до 0,2 мг/мл. Соотношение концентраций ПДДА/ПСС было выбрано 1:1 (мас.). Более концентрированные растворы становились мутными, во времени происходило образование осадка. Интересно отметить, что значение дзета-потенциала растворов, содержащих смесь полимеров, находится в положительной области (в интервале 17-22 мВ). Данный эффект может быть связан с усилением протонирования ПДДА в смеси и его мольного избытка в растворе. Молекулярная масса мономера ПДДА составляет 139 г/моль, молекулярная масса мономера ПСС составляет 206 г/моль, соответственно массовому соотношению полиэлектролитов ПДДА:ПСС 1:1 соответствует мольное соотношение мономеров $\sim 1,5:1$.

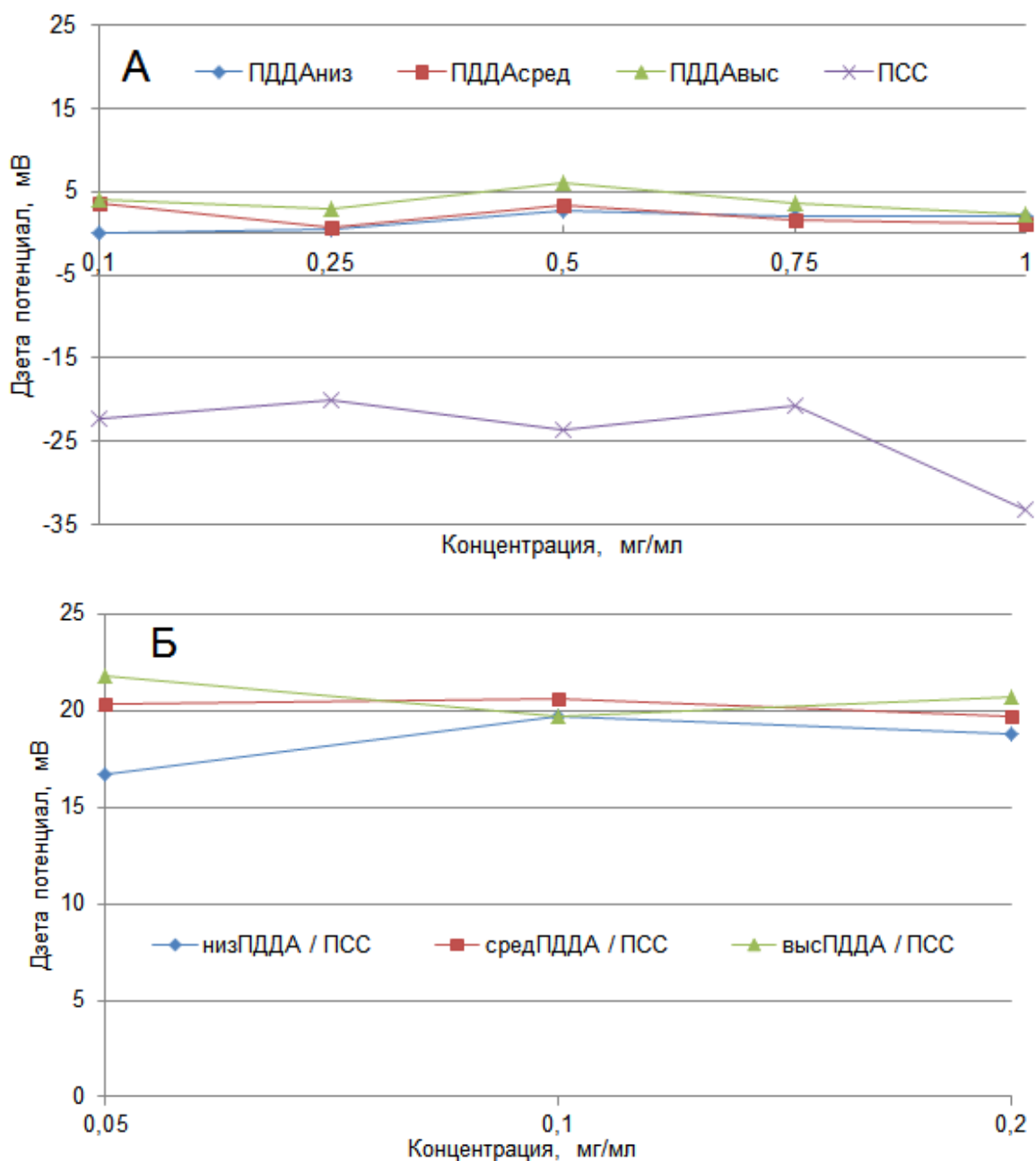
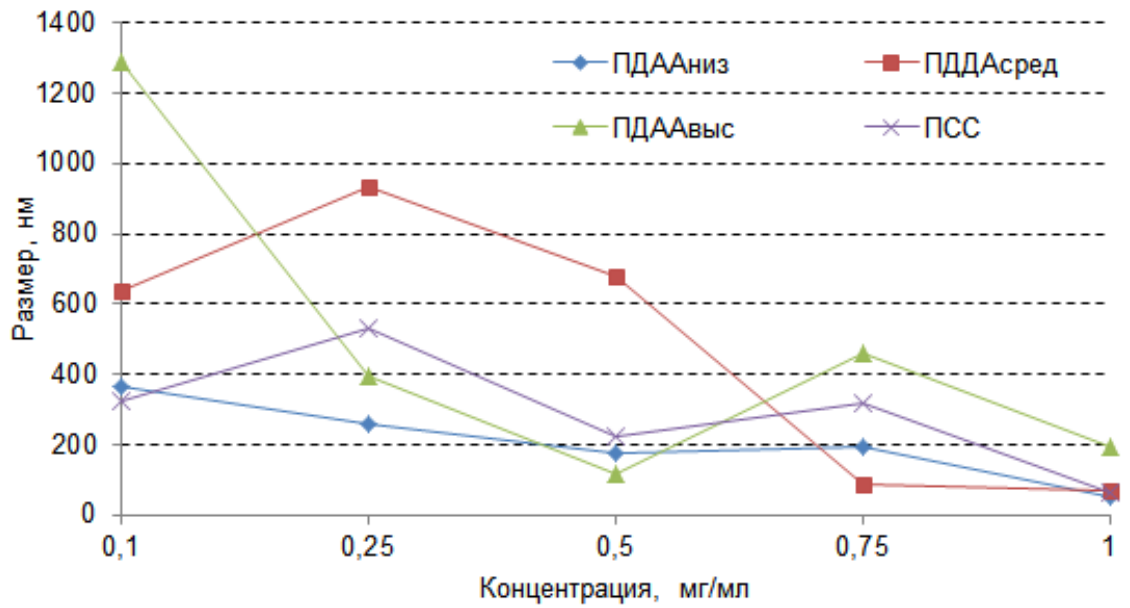


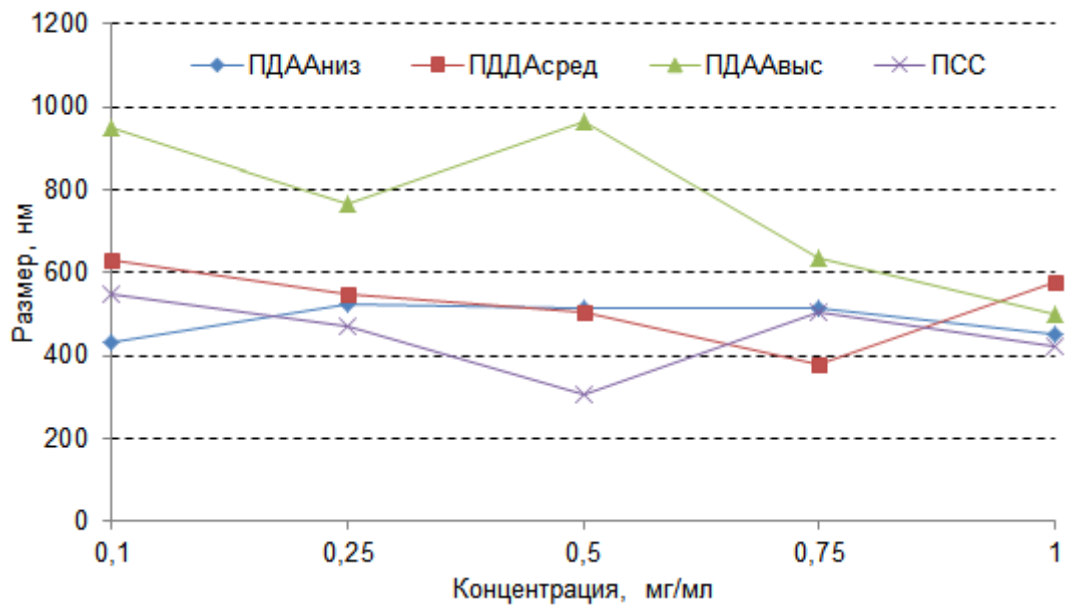
Рисунок 24. Зависимость дзета-потенциала от концентрации полиэлектролитов в растворах. (А) - растворы индивидуальных полиэлектролитов. (Б) - раствор смеси полиэлектролитов ПДДА/ПСС (масс. соотношение 1:1).

(A)

Обратное рассеяние

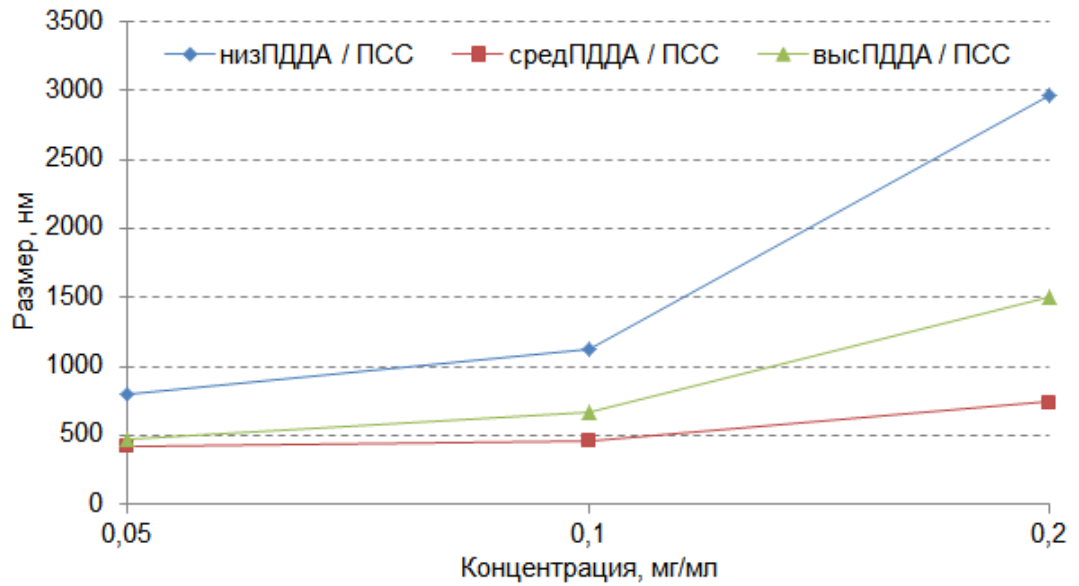


Прямое рассеяние



(Б)

Обратное рассеяние



Прямое рассеяние

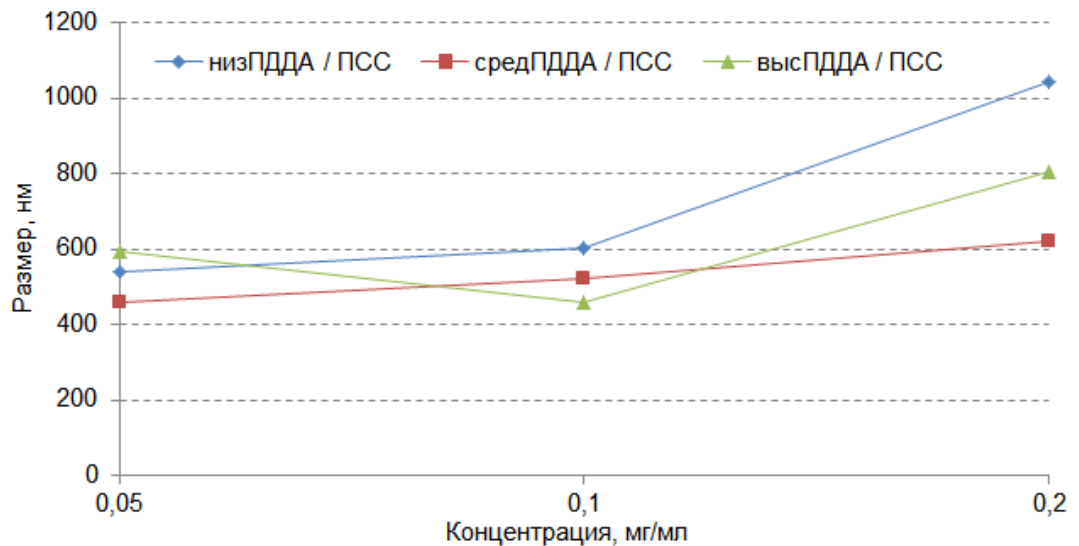


Рисунок 25. Зависимость размера молекул в растворе от концентрации, определенное при прямом и обратном рассеянии. (А) Отдельно взятые растворы полимеров, (Б) смесь полимеров ПДДА/ПСС (масс. соотношение 1:1).

Исследование влияния концентрации полиэлектролита на размер его молекул в растворе (гидродинамический диаметр) проводили измеряя как прямое, так и обратное рассеяние.

Обратное рассеяние света измеряют вблизи 360° от оптического пути излучения, выходящего из источника. Полученные данные имеют ряд

преимуществ и являются более характеристичными (по сравнению с данными, полученными при так называемом прямом рассеянии) по следующим причинам:

- Эффект многократного рассеяния минимален при 360° , а это позволяет измерять более высокие концентрации. Падающий луч не проходит через всю выборку объектов, а когда свет проходит более короткий путь в образце, то можно измерить более высокие концентрации, в общем случае – влияние концентрации на результаты снижается.

- Загрязняющие вещества, такие как частицы пыли внутри диспергатора, обычно имеют большие размеры по сравнению с размерами выборки, а так как крупные частицы в основном захватываются прямым рассеянием, то при измерении обратного рассеяния влияние пыли значительно снижается.

При попадании на детектор прямого и обратного рассеяние света, полученные значения обрабатываются программным путем, в том числе происходит усреднение от обоих методов.

Прямое рассеяние света измеряется в основном при угле около 180° от источника излучения и детектирует более крупные частицы (пыль, агрегаты). Сравнение результатов обратного и прямого рассеяния позволяет оценить наличие последних.

Исследование влияния концентрации полиэлектролита на размер его молекул в растворе (измерение обратного рассеяния, рис 25А) позволило установить, что при увеличении концентрации отдельно взятых полимеров существует тенденция к уменьшению размера молекул. Данные, полученные методом измерения обратного рассеяния, показывают существенное превышение значений (относительно метода прямого рассеяния) при высоких концентрациях полиэлектролитов. Что указывает на возможное образование агрегатов. В таблице 3 приведены результаты расчетов среднего значения диаметра молекул полиэлектролитов, полученного путем

суммирования результатов обратного рассеяния с прямым рассеянием, деленным на два.

С другой стороны, при рассмотрении смеси ПДДА/ПСС, при увеличении их концентрации происходит увеличение среднего фиксируемого диаметра, что отчетливо видно для смесей ПДДА/ПСС разной молекулярной массы (рис 25Б). На рисунке 26 наблюдается закономерная тенденция увеличения размера молекул от концентрации раствора для всех молекулярных масс ПДДА, причем максимальный размер у ПДДА (100-200 кДа), в отличие от ПДДА со средней молекулярной массой (200-350 кДа).

Таблица 3. Среднее значение диаметра различных концентраций полиэлектролитов (0,1 мг/мл; 0,25 мг/мл; 0,5 мг/мл; 0,75 мг/мл; 1 мг/мл), фиксируемых в водных растворах полиэлектролитов.

Полимер	ПСС	ПДДА _{низ}	ПДДА _{сред}	ПДДА _{выс}
Размер, нм	372	348	505	626

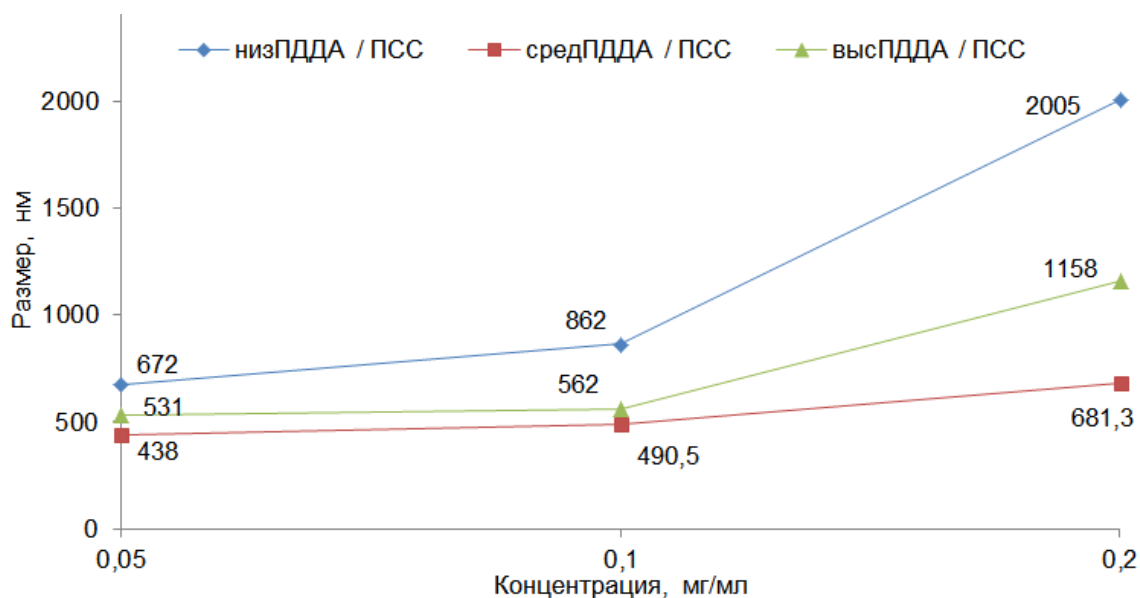


Рисунок 26. Зависимость среднего значения диаметра молекул от концентрации раствора.

Невозможность работы с раствором, содержащим два полиэлектролита в концентрации выше 0,2 мг/мл (формирование крупных агрегатов) приводит к необходимости их поэтапного введения в МСВ-ПС. Эту задачу успешно

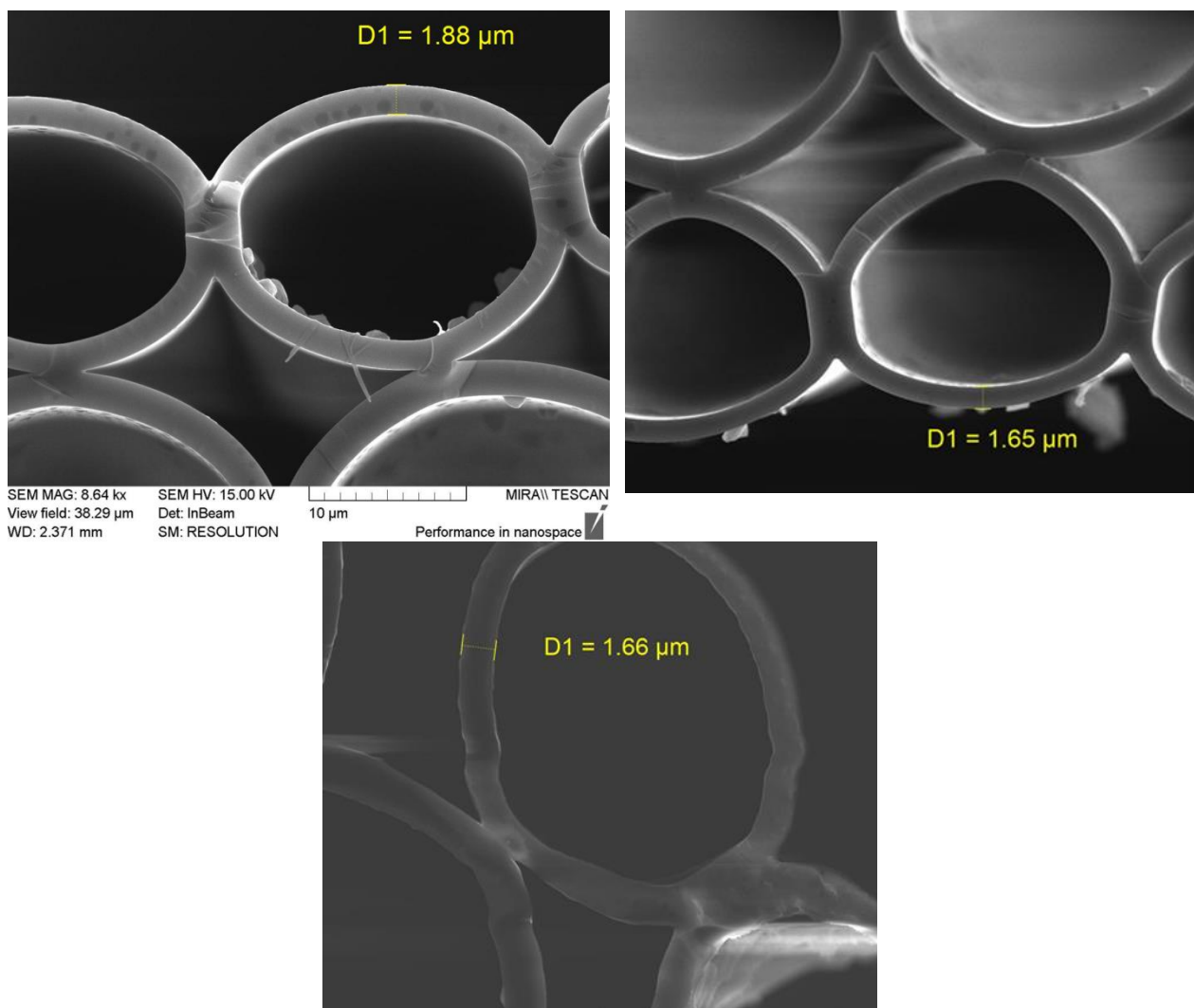
позволяет решить метод послойного нанесения, что и было реализовано в работе.

3.3 Влияние вносимых полиэлектролитных структур на свойства МСВ-ПС

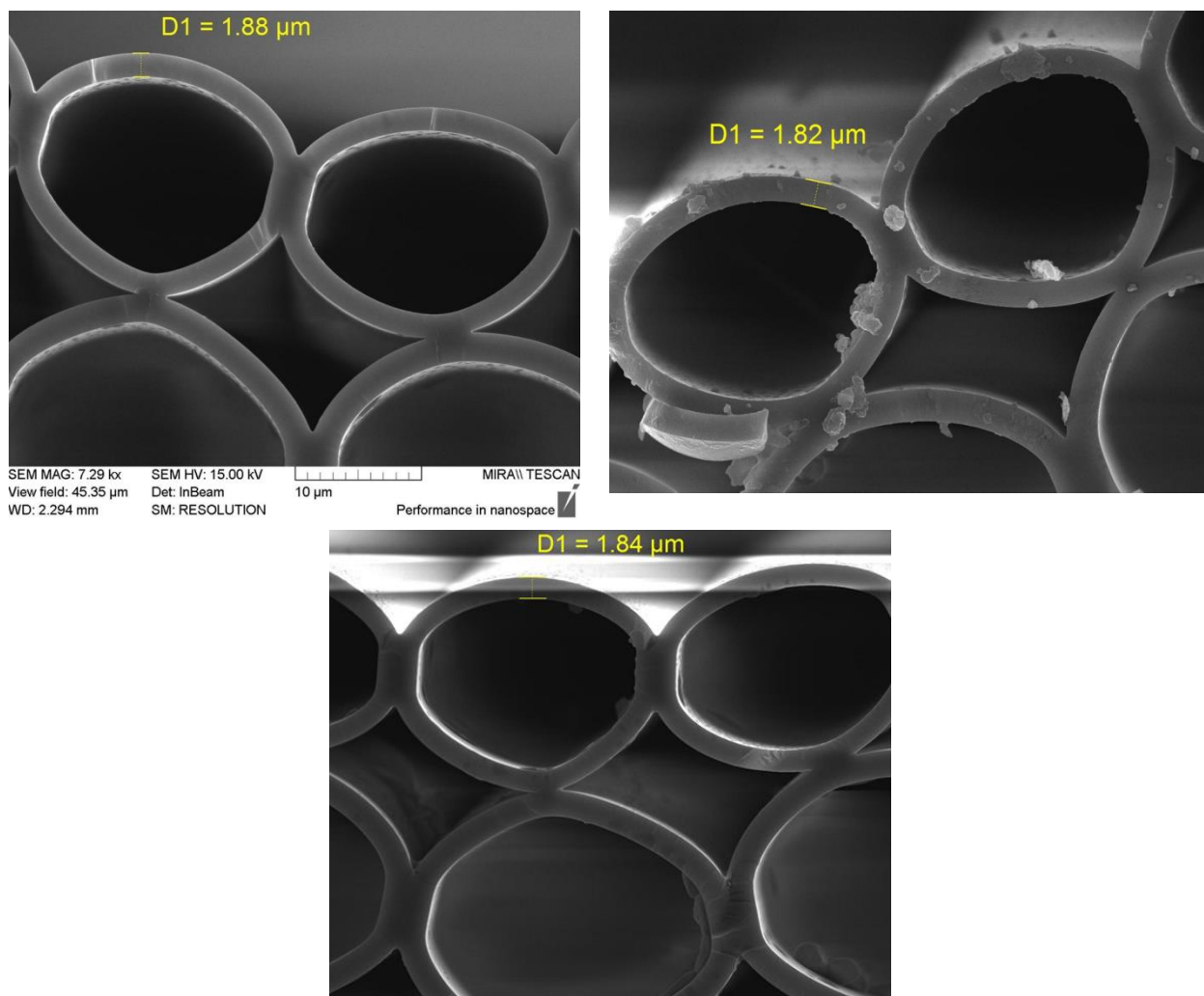
Полиэлектролиты ПСС и ПДДА вносили в МСВ-ПС (рис. 27А) в соответствии с методикой, описанной в главе 2. Нанесение начинали со слоя ПДДА и проводили, как описано в разделе 2.6.

Для визуализации нанесенного слоя ПДДА/ПСС и его характеристики в зависимости от количества нанесенных бислоёв был использован сканирующий электронный микроскоп TESCAN MIRA II LMU. На рисунке 33 представлены образцы МСВ-ПС с 1, 3 и 5 бислоями ПДДА/ПСС разной молекулярной массы при разном увеличении.

(A) Нанесение ПДДА с низкой молекулярной массой: 1, 3, 5 бислоёв



(Б) Нанесение ПДДА со средней молекулярной массой: 1, 3, 5 бислоёв



(В) Нанесение ПДДА с высокой молекулярной массой: 1, 3, 5 бислоёв

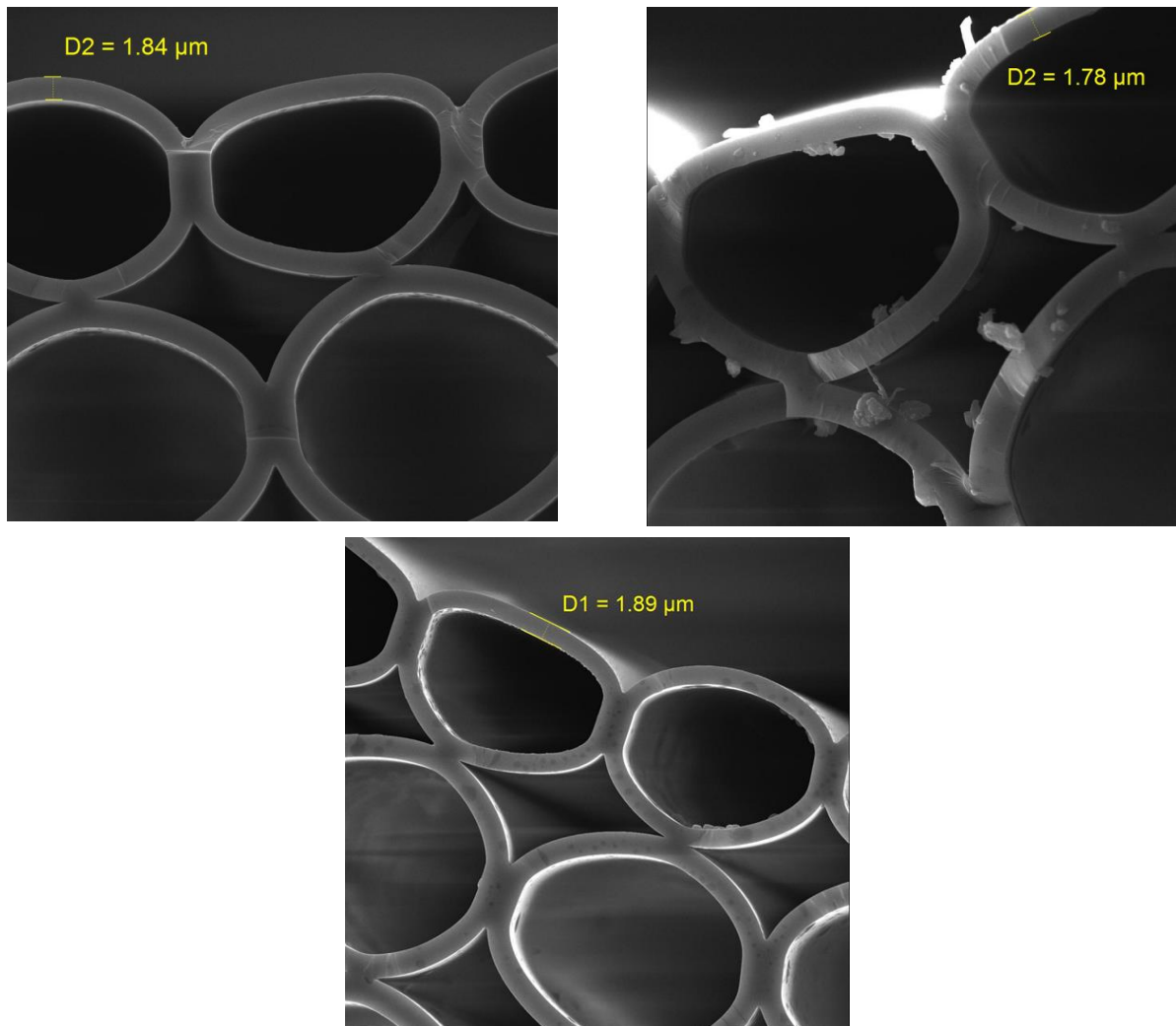


Рисунок 27. СЭМ изображения МСВ-ПС после нанесения, 1, 3 и 5 бислоёв ПДДА/ПСС

Из сравнения изображений на рисунке 27 видно, что значимых визуальных отличий до и после нанесения слоя полиэлектролитов не наблюдается. Так же нанесение полиэлектролитного покрытия не отражается значимо на регистрируемой толщине внутренних стенок и полый сердцевины МСВ-ПС.

Визуальный контроль нанесения полимеров ПДДА/ПСС при помощи СЭМ, а так же попытки измерения толщины не отображают изменения морфологии. Таким образом, метод сканирующей электронной микроскопии не может быть использован для характеристики покрытия ПДДА/ПСС в изученном интервале количества бислоев.

3.4 Смещение спектра пропускания при модификации МСВ-ПС полиэлектролитными покрытиями

Спектр полос пропускания оптического излучения для волокна с большим шагом периодической решетки структурной оболочки схож с механизмом формирования спектра оптического сигнала, отраженного от эталона Фабри - Перо. В литературе [100] такое оптическое волокно рассматривается, как структура со встроенным Фабри – Перо резонатором, который образуется за счет стенок капилляров периодической структурной оболочки [85]. Внутренняя стенка структурной оболочки волокна представляет собой резонансный слой диэлектрика с высоким значением показателя преломления. Частоты, соответствующие минимумам пропускания в спектральной характеристике волокна являются резонансными модами оболочки. Излучение с резонансной длиной волны проникает в оболочку, покидая полый дефект структуры, соответствующая световая мода в волокне быстро затухает. Частоты, соответствующие максимальному пропусканию волокна антирезонансны модам внешней оболочки [78].

Строго говоря, число максимумов интенсивности пропускания в спектре волокна со встроенным Фабри – Перо резонатором в определённом спектральном диапазоне и их положение зависит от изменения ПП материала, из которого состоит волокно и среды, заполняющей пустоты в структуре волокна, в том числе толщины резонансного слоя [85]. Можно варьировать контраст показателя преломления, используя различные типы оптических материалов, для сборки структур, или изменять ПП среды, заполняющей каналы МСВ-ПС.

Влияние формирования полиэлектролитных структур на спектры пропускания МСВ-ПС изучено на примере формирования полислоистых оболочек, состоящих из 1, 3 и 5 слоев ПДДА/ПСС. При этом проводили систематическое сравнение эффектов, получаемых при использовании ПДДА

различной молекулярной массы. Нанесение начинали со слоя ПДДА и проводили, как описано в разделе 2.6.

На рисунке 28 представлены спектры пропускания немодифицированных МСВ-ПС, а так же модифицированных различным количеством бислоев ПДДА/ПСС: 1, 3 и 5 при использовании ПДДА различной молекулярной массы. Так же для каждого спектра представлен его наиболее интенсивный максимум – для более наглядной иллюстрации тенденции смещения полос спектра пропускания.

По полученным результатам можно оценить вклад 1 бислоя ПДДА/ПСС в смещение спектра пропускания относительно исходного немодифицированного МСВ-ПС. Как видно из данных рисунка, во всех случаях формирование покрытия внутри волокна приводит к длинноволновым сдвигам как всего спектра, так и отдельных максимумов пропускания. При этом с увеличением количества бислоев величина сдвига увеличивается для всех изученных систем.

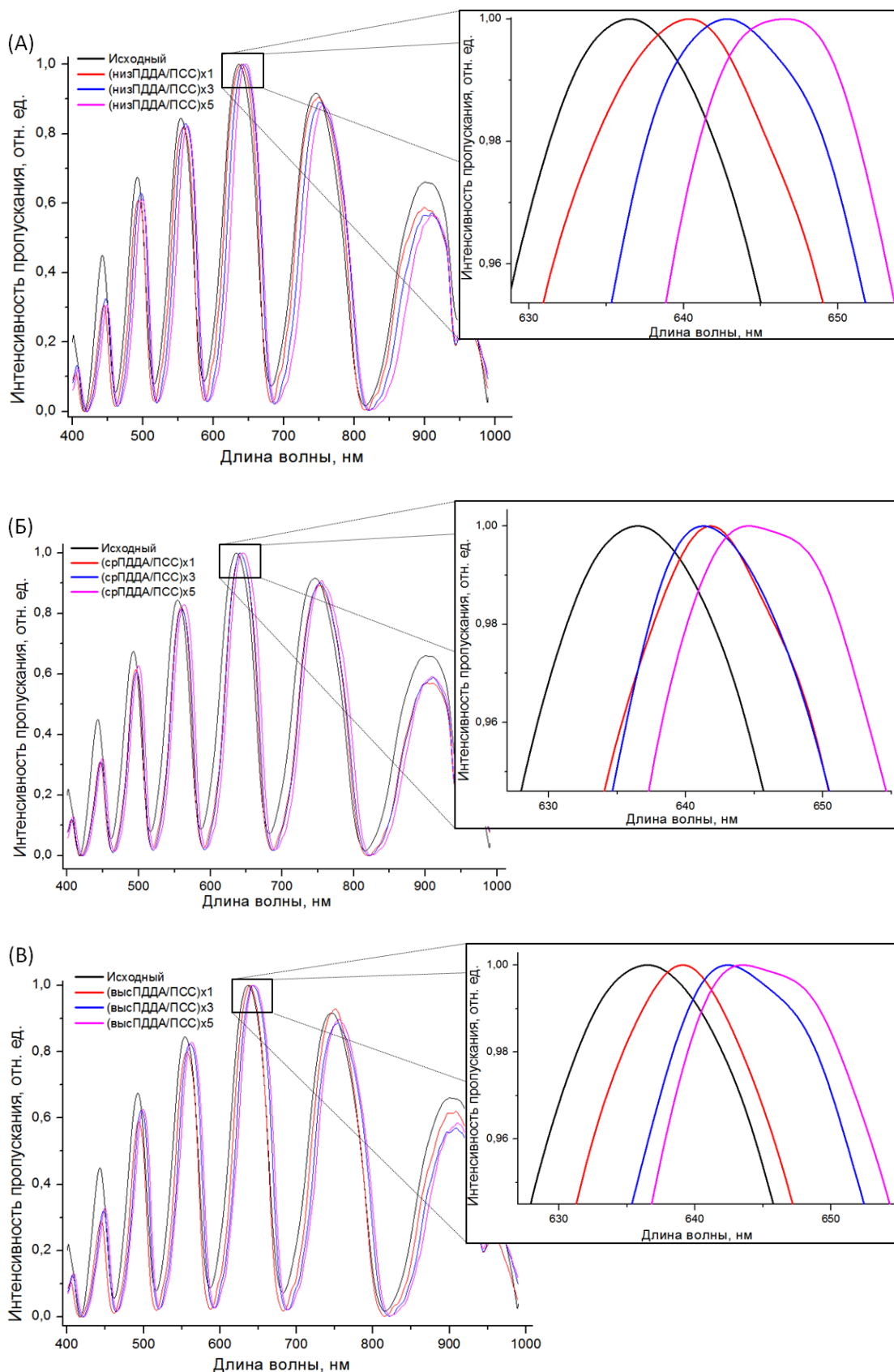


Рисунок 28. Спектр пропускания исходного (черный) МСВ-ПС с разным количеством бислоев ПДДА/ПСС (1 (красный), 3 (синий), 5 (розовый)) и разной молекулярной массой ПДДА: (А) - низкой, (Б) - средней, (В) - высокой. На рисунках справа приведены наиболее интенсивные полосы каждого из спектров. [101]

На основе спектральных данных были построены зависимости положения трех максимумов пропускания (492,7 нм, 554,2 нм и 636,5 нм) модифицированных МСВ-ПС, рассчитан и приведен сдвиг максимума пропускания как функция количества нанокomпозитных бислоев (рис. 29). Как видно из данных рисунка, наблюдается общая тенденция – рост количества слоев приводит к увеличению сдвига максимума в длинноволновую область.

Из рисунка 29 виден интересный факт - существует единая тенденция сдвига, которая не зависит от молекулярной массы полимера. С повышением числа бислоев (ПДДА/ПСС) от 1 до 5 длинноволновый сдвиг спектра увеличивается линейно, при пяти бислоях максимальное смещение составляет 9 нм, относительно спектра исходного немодифицированного МСВ-ПС. По линиям тренда видно, что у волокон с низкой и высокой молекулярной массой ПДДА минимальная ошибка аппроксимации.

Как видно из приведенных данных (угловой коэффициент линейной аппроксимации) внесение каждого бислоя приводит к длинноволновому сдвигу максимумов пропускания 1,3 – 1,9 нм. Количественной зависимости сдвига полос пропускания от молекулярной массы ПДДА и положения максимума пропускания по полученным данным не выявлено.

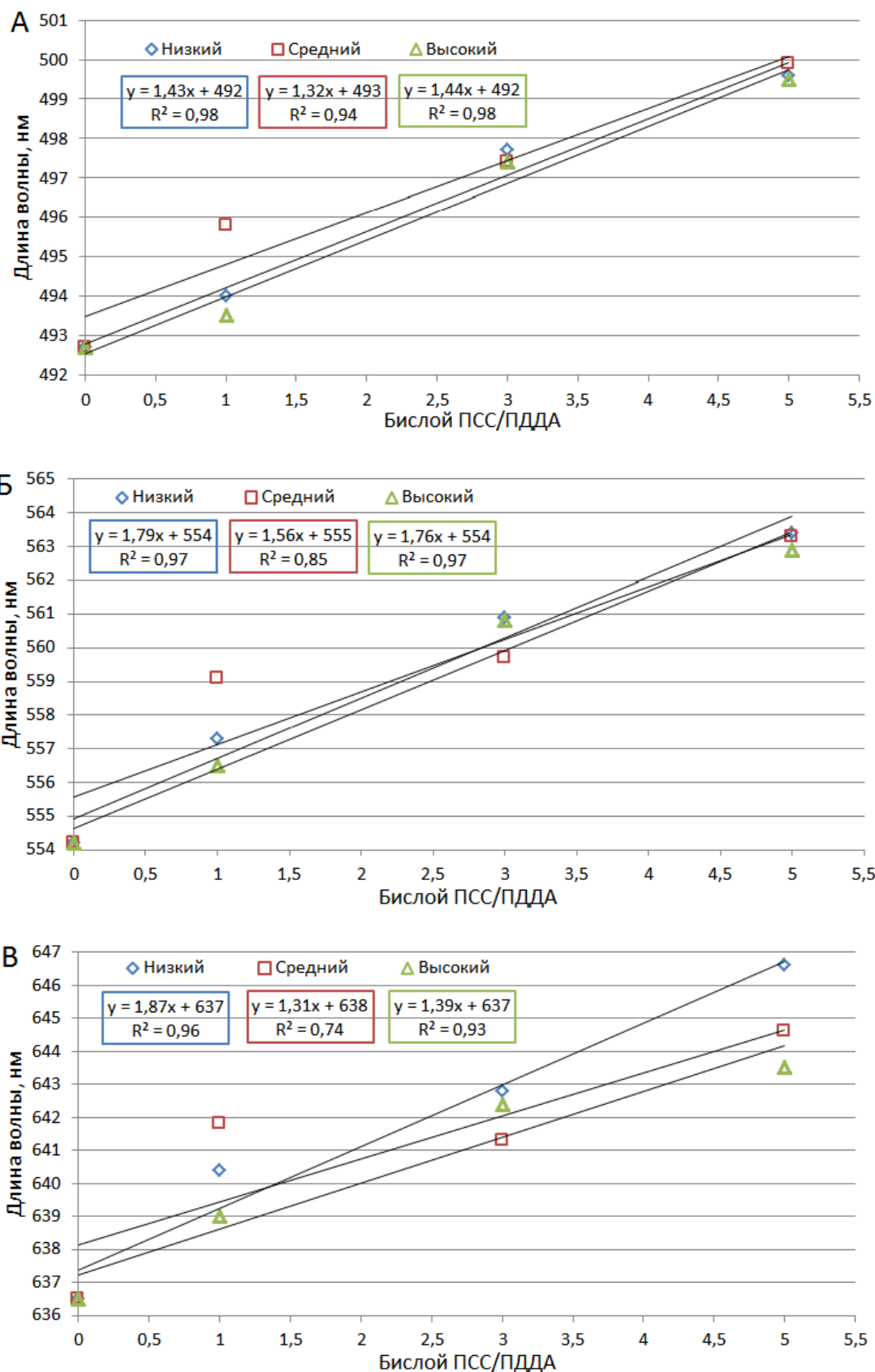


Рисунок 29. Положение максимумов пропускания((А) 492,7 нм; (Б) 554,2 нм; (В) 636,5 нм) как функция количества нанокompозитных бислоев с разной молекулярной массой (низкой, средней, высокой), и линейные линии тренда

Выводы к главе 3.

1. Установлено взаимное влияние полиэлектролитов ПСС и ПДДА друг на друга в растворе. Формирование ассоциатов размером более 1 мкм уже при концентрации 0,2 мг/мл обоих полиэлектролитов и формирование осадка при более высоких концентрациях указывает на невозможность использования раствора, содержащего два полиэлектролита в концентрации выше 0,2 мг/мл для внесения в МСВ-ПС. Это приводит к необходимости поэтапного введения полиэлектролитов в МСВ-ПС.

2. Поверхность МСВ-ПС модифицирована методом полиионной сборки катионным ПДДА и анионным ПСС. Во всех случаях формирование покрытия внутри волокна приводит к длинноволновым сдвигам как всего спектра, так и максимумов пропускания. При этом с увеличением количества слоев величина сдвига увеличивается для всех изученных систем. Сдвиг составляет 1,3 – 1,9 нм на каждый бислой. Показано, что толщина покрытия пренебрежимо мала, и может вносить не существенный вклад в спектральные сдвиги. Установлено, что с повышением числа бислоев от 1 до 5 длинноволновый сдвиг спектра МСВ-ПС составляет 9 нм, относительно спектра пустого МСВ-ПС.

3. Показано, что длинноволновый сдвиг полос пропускания наблюдается при использовании ПДДА с различной молекулярной массой. Влияние молекулярной массы полимера незначительно, а смещение спектра отличается на несколько нм.

4. Из полученных данных можно предположить, что длинноволновый сдвиг полос пропускания происходит вследствие изменения показателя преломления на границе раздела стекло полимерные слои.

ГЛАВА 4. МОДИФИКАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН С ПОЛОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ НАНОКОМПОЗИТНЫМ ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

В данной главе изучено влияние модификации внутренней поверхности МСВ-ПС нанокompозитным покрытием ПДДА/МНЧ. При нанесении использовали ПДДА со средней молекулярной массой и варьировали количество бислоев ПДДА/МНЧ.

Целью данной главы, является нахождение качественных и количественных зависимостей влияния полимерных нанокompозитных покрытий, нанесенных на внутреннюю поверхность МСВ-ПС, на оптические свойства МСВ-ПС и сигналы магнитно-резонансной томографии (МРТ), а так же изучение полученных образцов в условиях МРТ.

Задачи главы:

Модификация внутренней поверхности МСВ-ПС полиэлектролитными и композитными слоями ПДДА/МНЧ.

Оценка изменения толщины внутренних стенок и полый сердцевины МСВ-ПС в процессе нанесения композитных слоев.

Оценка влияния молекулярной массы ПДДА на сдвиги спектров пропускания.

Оценка влияния композитного покрытия на форму и положение спектров, изучение факторов, влияющих на спектральные изменения.

Оценка оптимального количества слоев ПДДА/МНЧ для МРТ исследования образцов без артефактов.

4.1 Послойносорбанные полимерные нанокомпозиты на основе наночастиц оксида железа и полимера

Сборка молекулярных нанообъектов, для создания многофункциональных материалов, открывает возможности для технологий на стыке химии, физики, биологии и медицины [102, 103, 104, 105]. Наночастицы, обладающие уникальными геометрическими формами и чувствительными к среде оптическими, электронными и магнитными свойствами, использовались в различных вариантах нанокомпозитов [106, 107, 108, 109].

Что касается магнитных наноматериалов, метод послойного нанесения описан для сборки нескольких типов суперпарамагнитных наночастиц с обычными полиэлектролитами, в результате чего получаются нанокомпозиты с синергетическим сочетанием свойств обоих компонентов [110]. Полиэлектролиты необходимы в этих типах нанокомпозитов, поскольку они не только препятствуют агрегации нанокристаллов, но и обеспечивают механическую и химическую стабильность наноматериала. Кроме того, некоторые типы полиэлектролитов могут обладать электропроводностью или реагировать на температурные градиенты, что делает магнитные пленки «умными» материалами [111]. В качестве неорганических магнитных компонентов МНЧ небольшого размера (3-20 нм) демонстрируют новые магнитные, электрические, химические, оптические и тепловые свойства, зависящие от размера и формы, по сравнению с их объемными аналогами. Обычно их разрабатывают в виде устойчивых коллоидных дисперсий, также известных как магнитные жидкости, наножидкости или феррожидкости [112, 113]. МНЧ обладают суперпарамагнетизмом [114, 115], биосовместимостью и функциональностью поверхности, что делает их очень привлекательными для фундаментальных исследований и различных потенциальных применений [116, 117], таких как биомолекулярное разделение [118], нанокатализ [119], вращающиеся

уплотнения и магнитореологические виброгасители [120], магнитные регистрирующие носители [121], субстрат для гигантского комбинационного рассеяния [122], датчики [123, 124, 125, 126] и биомедицинские приложения [127, 128]. Важным аспектом потенциального применения МНЧ и нанокомпозитов на их основе является обратимость изменения их физических свойств. Например, теплопроводность коллоидных суспензий магнетита можно повысить, изменив линейную длину агрегации от нано до микронного масштаба [113]. Систематические исследования влияния приложенного магнитного поля на возможность настройки теплопроводности и вязкости коллоидных МНЧ показали, что управляемые магнитом коллоидные МНЧ могут вести себя как многофункциональный «умный» материал, который может отводить тепло, а также останавливать вибрации, действуя как демпфер, открывая возможность для применения в микрожидкостных устройствах [113, 129].

МНЧ также могут быть инкапсулированы внутри капли масла во время процесса эмульгирования с использованием анионогенного поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия в качестве стабилизатора. Такой подход позволяет получать эмульсии феррожидкости типа масло-в-воде [130]. Магниточувствительные наноэмульсии использовались в качестве неферментативного подхода для обнаружения глюкозы [131] и мочевины [132]. В другом подходе магнитная эмульсия, стабилизированная поли(N-изопропилакриламидом) (PNIPAM), использовалась для изготовления термически перестраиваемой решетки [133]. Реагирующие на температуру конформационные изменения PNIPAM на поверхности раздела масло/вода позволяют контролировать периодичность между частицами. Эти термомагнитные мультистимулирующие наноэмульсии являются многообещающими кандидатами для применения в визуальных и калориметрических датчиках, температурно-настраиваемых решетках, фотонных материалах, оптических устройствах и системах доставки лекарств [133].

Послойный метод также успешно применялся для получения магнитных нанокомпозитов, включающих наноразмерный магнетит, маггемит и феррит кобальта, с различными полиэлектролитами, включая проводящие полимеры [134, 124, 110]. Магнитные наночастицы в виде водных коллоидных дисперсий ведут себя как частицы электролита. Таким образом, магнитные нанокомпозиты могут быть собраны посредством электростатических взаимодействий с противоположно заряженными полиэлектролитами. Расстояния между частицами в многослойной пленке можно точно настроить, изменяя физико-химические условия осаждения дисперсий, а также количество осажденных слоев [135, 136, 137, 138] или манипулируя архитектурой нанокомпозита [139, 140, 141]. Таким образом, послойный подход создает уникальное окно возможностей для исследования морфологических эффектов на свойства магнитных нанокомпозитов и, в частности, суперпарамагнитное поведение в квазидвумерных (2D) или 3D структурах.

Структуры МНЧ/полимер имеют потенциальное применение помимо суперпарамагнитного поведения. Существование ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} делает наночастицы оксидов железа очень полезными для различных электрохимических устройств, включая электроды для суперконденсаторов [134, 142] и химических сенсоров [123, 124].

МНЧ могут быть синтезированы химическими способами, что позволяет контролировать размер, распределение по размерам, форму, кристалличность и стабильность [143, 144]. Кроме того, поверхность наночастиц также может быть химически модифицирована во время их получения путем функционализации различными поверхностными агентами, обеспечивающими коллоидную стабильность, что делает их строительными блоками для сборки или платформой с якорными сайтами для прикрепления лекарств и биомолекул [145, 146, 147, 148].

Послойную сборку материалов на основе МНЧ проводили посредством электростатических взаимодействий в сочетании с большим количеством коммерчески доступных полиэлектролитов, включая полистирол сульфированный натрием (ПСС), полиакриловую кислоту, гидрохлорид полиаллиламина, гидрохлорид полидиаллилдиметиламмония (ПДДА), поливинилсульфоновая кислота и полиэтиленимин. Кроме того, сопряженные полимеры в легированном состоянии ведут себя как полиэлектролиты, например, полианилин, поли(о-этоксанилин), полиэлектролитный комплекс поли(3,4-этилендиокси)тиофен: полистиролсульфоновая кислота и полипиррол [110].

Мониторинг формирования слоев МНЧ/полимер на предметных стеклах можно проводить с помощью спектроскопии в УФ-видимой области. Обычно сначала регистрируют УФ-видимые спектры исходных материалов, коллоидных дисперсий ИОНФ и растворов полимеров, таких как ПСС и полианилин [149]. После этого на каждом собранном бислое записывают спектры поглощения нанокомпозитов. На рисунке 30 представлены типичные УФ-видимые спектры, полученные во время сборки нанокомпозита (МНЧ/ПСС)_n для бислоев $n = 2, 4, 6, 8$ и 10 . На вставке показано поглощение МНЧ при 360 и 480 нм в зависимости от количества осажденных бислоев. Это характерная черта магнетита, так как некогда ПСС не проявляет никакого поглощения в видимом диапазоне. Количество МНЧ увеличивается почти линейно с количеством бислоев, указывая на то, что рост пленки происходит ступенчато [150]. Аналогичные результаты наблюдаются и в других системах наночастиц/полиэлектролитов, где адсорбция обусловлена электростатическим притяжением [151]. В другом подходе Kim и др. исследовали сборку из нескольких бислоев структуры, состоящей из трех слоев полимеров (ПСС/полипиррол) и двух бислоев ПСС/МНЧ [152], с помощью эллипсометрии для контроля осаждения нанокомпозита, оценивая толщину каждого нанесенного бислоя.

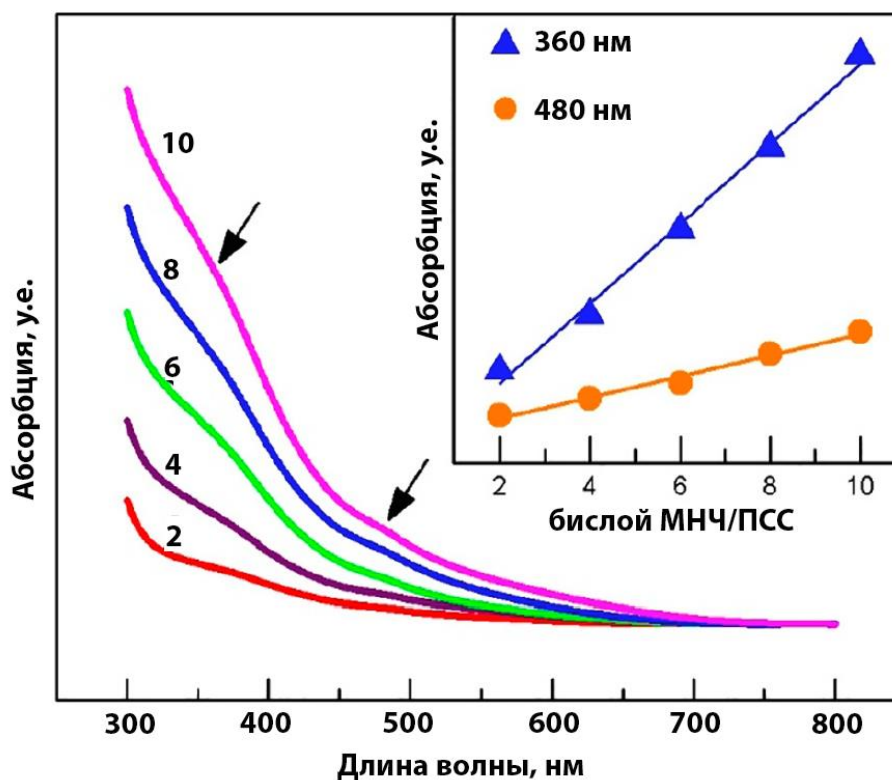


Рисунок 30. Спектры, полученные после нанесения каждого слоя (МНЧ/ПСС) n ($n = 2, 4, 6, 8$ и 10 бислоев). На вставленном графике показано поглощение МНЧ при 360 и 480 нм в зависимости от осажденных бислоев [150].

4.2 Заполнение МСВ-ПС и проведение эксперимента

Синтез МНЧ проводили согласно методики, описанной в главе 2., Методом динамического светорассеяния, был определен ζ -потенциал полученных наночастиц магнетита, который составил -30 ± 2 мВ при рН 6.5 ± 0.1 . ТЭМ-изображение наночастиц магнетита представлены на рисунке 31. Для получения изображений ТЕМ наночастицы магнетита осаждали на 300-меш. медную сетку, покрытую формваром. Из изображения видно, что МНЧ достаточно однородны. Диаметр в среднем составил 12 ± 3 нм.

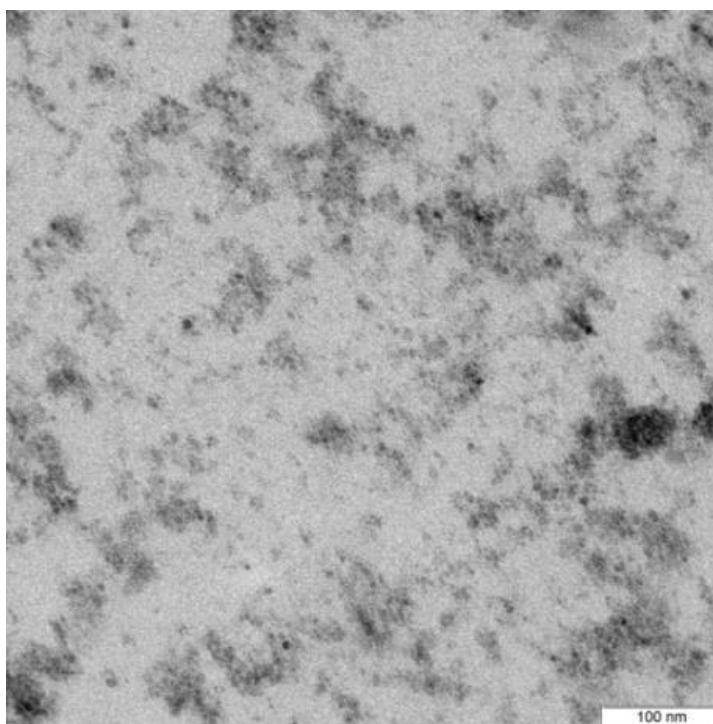


Рисунок 31. Изображение магнитных наночастиц полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопией [153]

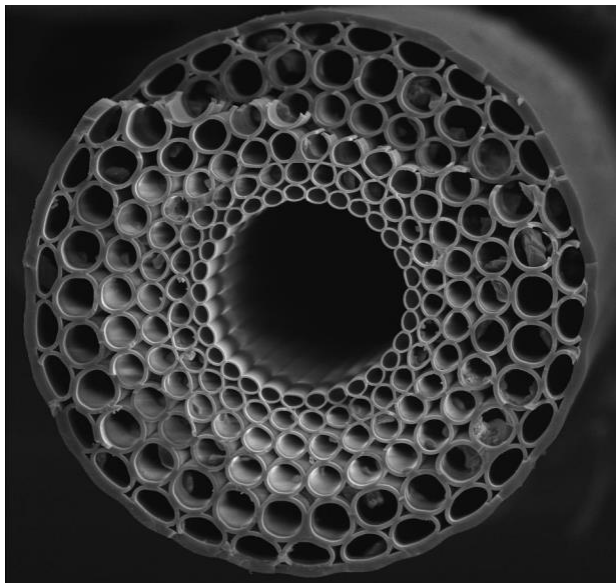
Для формирования покрытия полиэлектролит/МНЧ, использовали последовательность операций, представленных на рисунке 17. Фрагмент МСВ-ПС герметично соединяли с наконечником дозатора для пипеток, который использовали для заполнения волокна полиэлектролитами и МНЧ. Для изготовления внутреннего покрытия использовали послойную технологию. Структуру МСВ-ПС, представленную на рисунке 11А, дважды промывали деионизированной водой. Затем МСВ-ПС заполняли раствором ПДДА, имеющий заряд положительной полярности (а стекловолокно имеет отрицательный заряд на поверхности, вследствие частичной диссоциации силанольных групп поверхности стекла). Раствор находился внутри МСВ-ПС в течение 10 мин, после чего образец сливали. Молекулы полимера ПДДА адсорбируются на внутренней поверхности стекловолокна благодаря кулоновскому взаимодействию [153]. МСВ-ПС промывали два раза деионизированной водой. Затем положительно заряженные МНЧ наносили на слой ПДДА тем же способом. Исходный гидрозоль магнетита имел концентрацию 15 мг/мл, его разбавляли деионизированной водой

(соотношение 1/10 (об./об.)). Процедуру повторяли для внесения желаемого количества бислоев ПДДА и МНЧ.

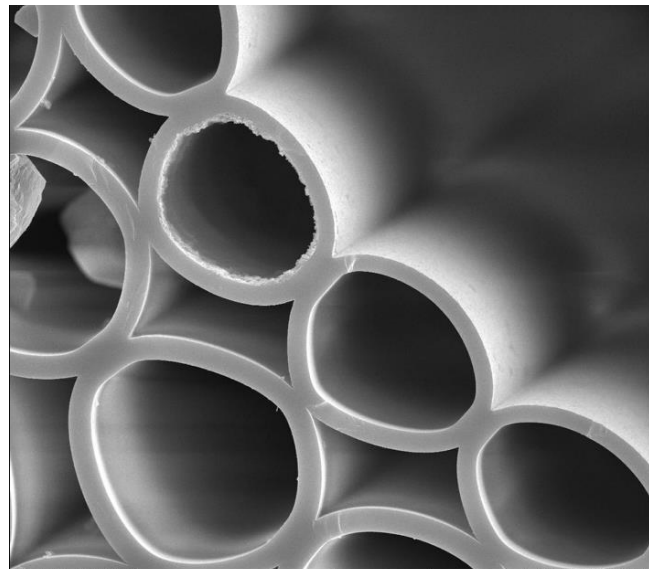
4.3 Влияние нанокompозитных структур на МСВ-ПС

Для визуализации нанесенного слоя ПДДА/МНЧ и его изменения с ростом количества бислоев был использован метод сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 32 представлены СЭМ изображения образцов МСВ-ПС с 1, 3 и 5 бислоями ПДДА/МНЧ при разном увеличении. Для получения изображений была выбрана система на основе ПДДА со средней молекулярной массой.

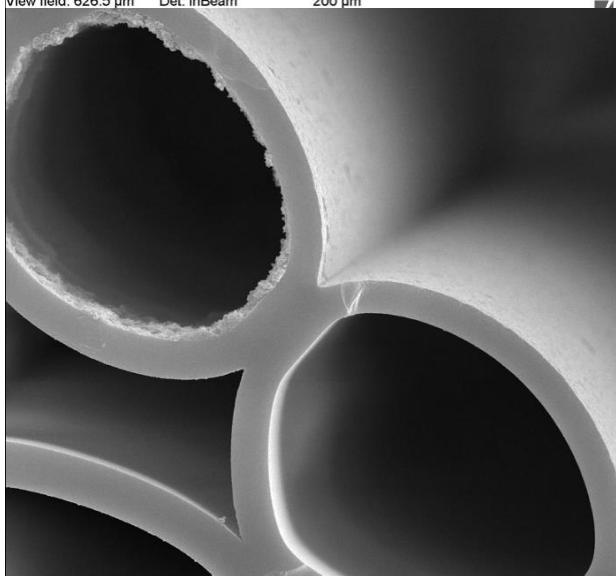
(A) 1 бислой



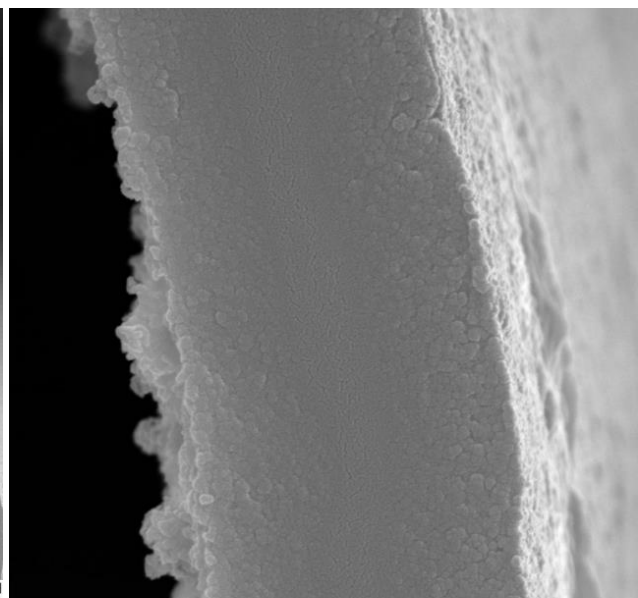
200 μm MIRAL TESCANA



20 μm MIRAL TESCANA

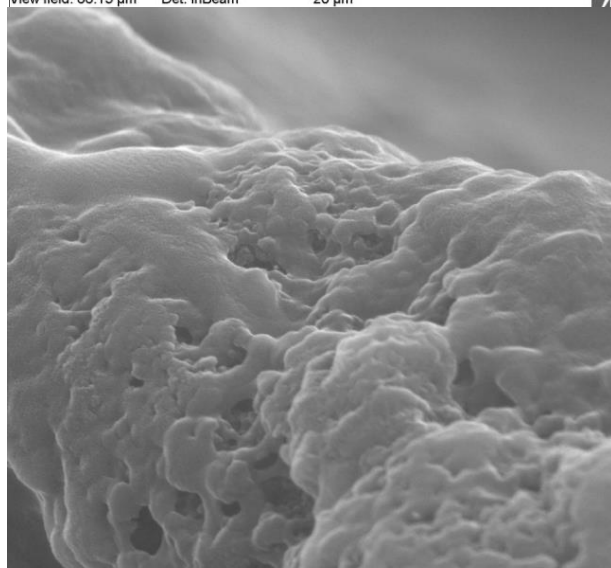
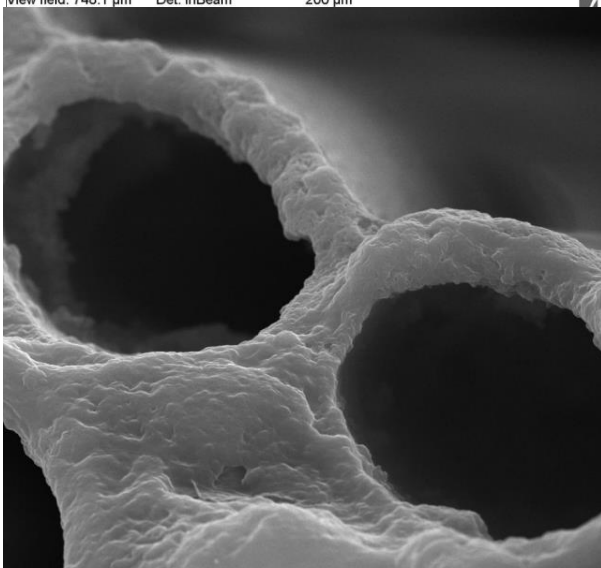
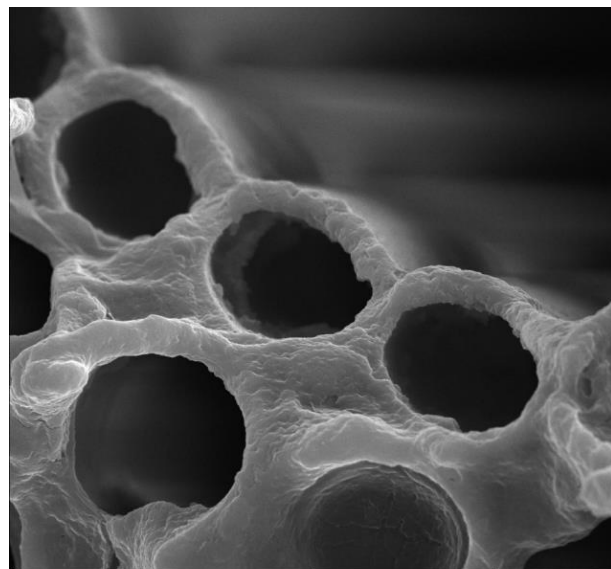
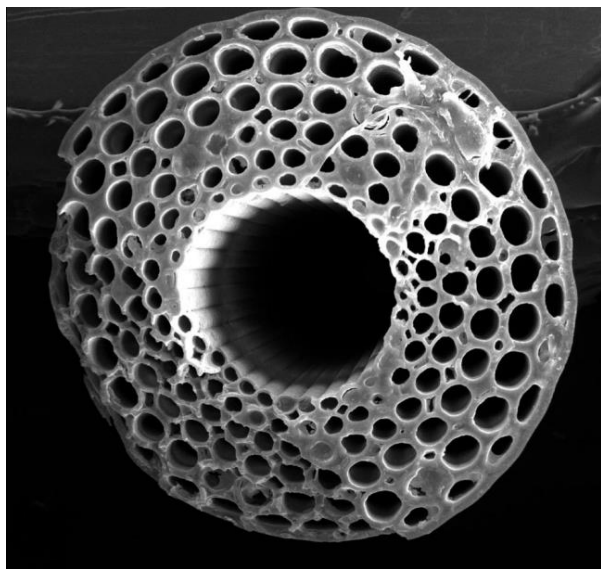


10 μm MIRAL TESCANA



1 μm MIRAL TESCANA

(Б) 3 бислоя



(В) 5 бислоёв

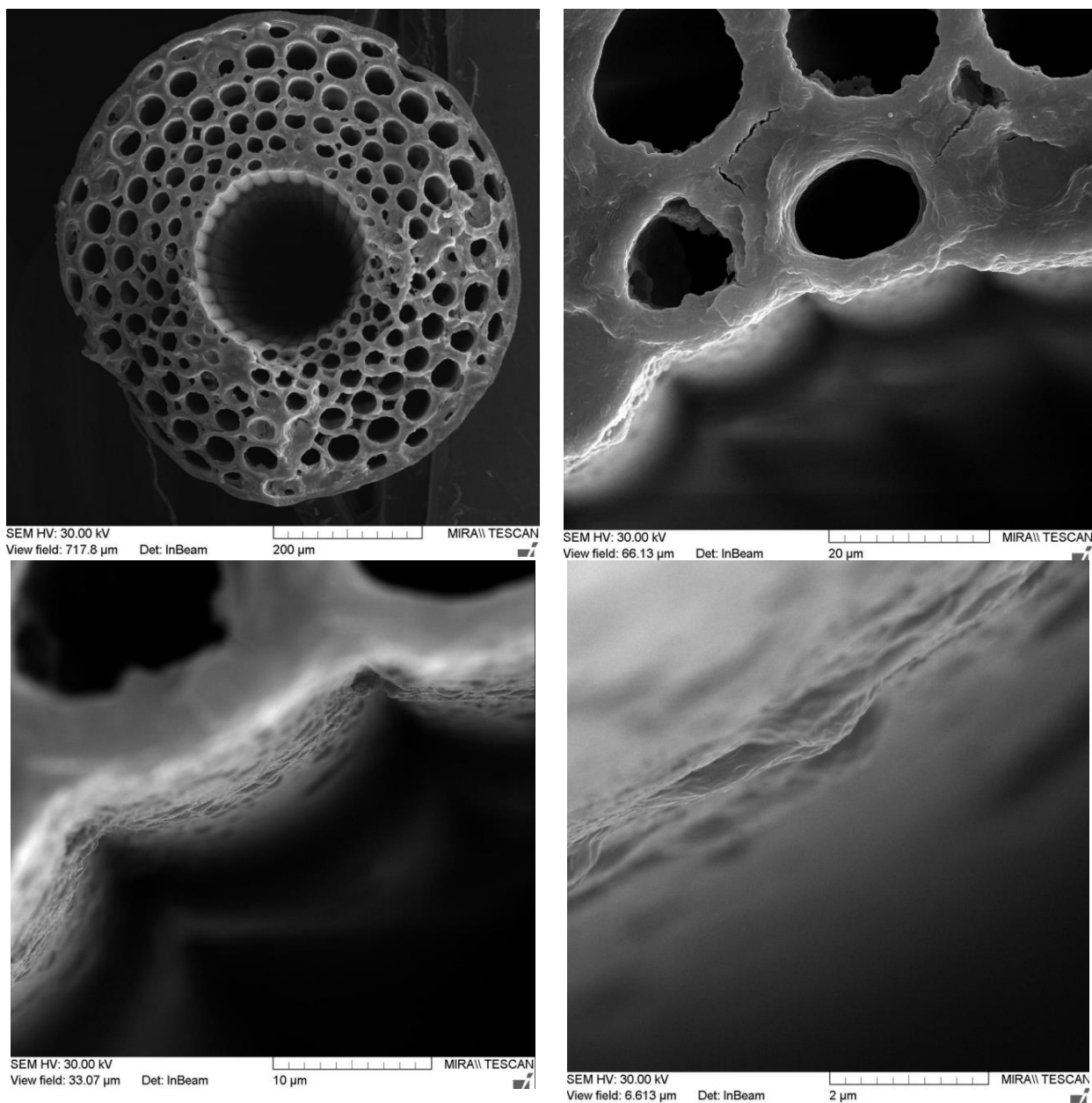


Рисунок 32. СЭМ изображения МСВ-ПС после внесения 1, 3 и 5 бислоёв ПДДА/МНЧ

По изображениям на рис. 32 наглядно отслеживается формирование слоя на основе полимера и МНЧ и закономерное увеличение его толщины с ростом количества бислоев. Это принципиально отличается от ситуации, полученной с помощью СЭМ при нанесении полиэлектролитных слоев без МНЧ (рис. 27).

4.4 Смещение спектра пропускания МСВ-ПС при их модификации нанокompозитным покрытием на основе магнитных наночастиц и полимера

Влияние формирования композитных структур ПДДА/МНЧ на спектры пропускания МСВ-ПС изучено на примере формирования полислоистых оболочек, состоящих из 1 - 5 бислоев ПДДА/МНЧ. Наночастицы магнетита имеют отрицательный заряд, что подтверждено в условиях гелелектрофореза (-30 ± 2 мВ). При этом проводили систематическое сравнение эффектов, получаемых при использовании ПДДА различной молекулярной массы.

Как показано в главе 3, спектры пропускания МСВ-ПС очень чувствительны к модификации его внутренних поверхностей. На рисунке 33 представлены спектры пропускания МСВ-ПС при различном количестве бислоев ПДДА/МНЧ и различной молекулярной массе ПДДА. По полученным результатам можно приблизительно оценить на какую длину волны смещается спектр пропускания от 1 бислоя ПДДА/МНЧ относительно пустого МСВ-ПС. Как видно из данных рисунка, во всех случаях формирование покрытия внутри волокна приводит к длинноволновым сдвигам как всего спектра, так и отдельных максимумов поглощения. При этом с увеличением количества слоев величина сдвига увеличивается для всех изученных систем.

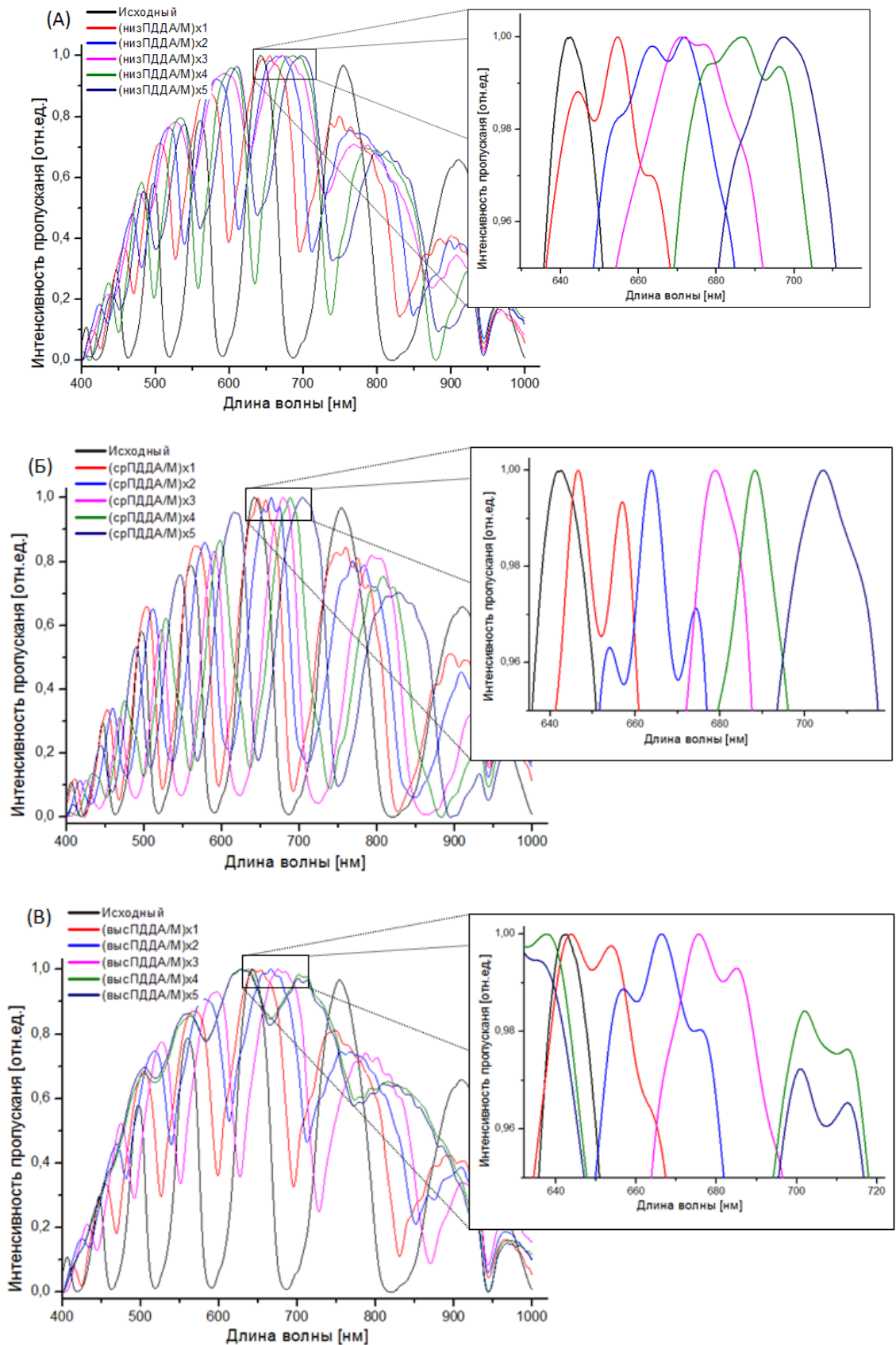


Рисунок 33. Спектр пропускания исходного (черный) МСВ-ПС с разным количеством бислоев ПДДА/МНЧ (1 (красный), 2 (синий), 3 (розовый), 4 (зеленый), 5 (фиолетовый)) и разной молекулярной массой полимера: А - низкой, Б - средней, В – высокой.

С увеличением количества слоёв полиэлектролита на внутренней поверхности МСВ-ПС происходит закономерное смещение спектра в длинноволновую область. Это может быть связано как с разной оптической плотностью полиэлектролита и стекла, так и с изменением структуры МСВ-ПС. На рисунке 34 представлены результаты смещения одного из максимумов спектра пропускания МСВ-ПС от слоя к слою.

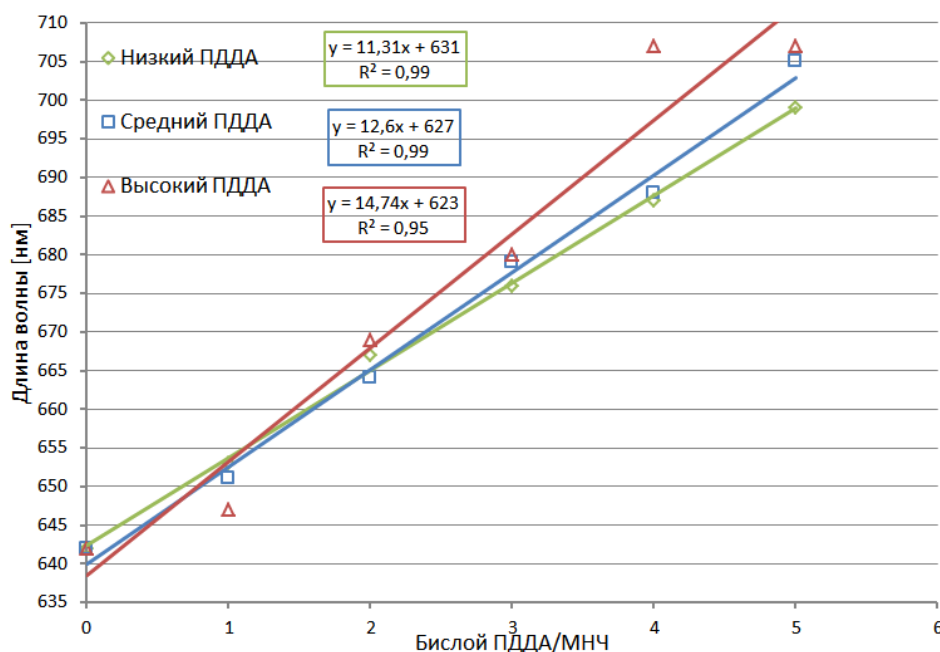


Рисунок 34 Сдвиг максимума пропускания как функция количества нанокomпозитных бислоев ПДДА/МНЧ с разной молекулярной массой (низкой, средней, высокой).

Из рисунка 34 видно, что с повышением числа бислоев (ПДДА/МНЧ) от 1 до 5 длинноволновый сдвиг спектра изменяется с линейной зависимостью и наибольшее смещение составляет 65 нм, относительно спектра пустого МСВ-ПС. На один бислой ПДДА/МНЧ приходится длинноволновый сдвиг 11-14 нм. Сравнение модификации МСВ-ПС полимерным (Глава 3) и нанокomпозитным покрытием показывает, что в случае нанокomпозитного покрытия наблюдается больший по величине длинноволновый сдвиг спектра МСВ-ПС, который можно объяснить большим значением показателя преломления и толщины нанокomпозитного покрытия по сравнению с полимерным покрытием.

4.5 МСВ-ПС с нанокompозитным магнитным покрытием в МРТ

Для оценки заполнения МСВ-ПС магнитными нано частицами помимо метода сканирования электронным пучком и спектральных исследований мы использовали магнитно резонансную томографию (МРТ). Для получения МРТ изображения использовали следующие принципы: спиновое эхо и градиентное эхо.

Принцип спинового эха основан на применении радиочастотного импульса под 90° к среднему магнитному моменту группы спинов, таких как протоны. Из-за неоднородностей локального магнитного поля (изменений магнитного поля в разных частях образца, которые постоянны во времени), по мере прецессии суммарного момента, некоторые вращения замедляются из-за снижения локальной напряженности поля (и поэтому начинают постепенно отставать), в то время как некоторые ускоряются из-за более высокой напряженности поля и начинают опережать других. Это приводит к затуханию сигнала [154]. Теперь применяется импульс на 180° , так что более медленные вращения опережают основной момент, а быстрые отстают. Постепенно быстрые моменты догоняют основной момент, а медленные моменты возвращаются к основному моменту. Произошла полная перефокусировка, и в это время можно измерить точное эхо-сигнал T2 со всеми удаленными эффектами T2. 180 градусов равно π радианам, поэтому импульсы 180° часто называют π -импульсами [155].

Градиентное эхо использует магнитные градиенты для генерации сигнала, вместо использования 180° радиочастотного импульса, такого как спиновое эхо; что приводит к более быстрому времени получения изображения [156]. T2*-взвешенное изображение может быть создано как последовательность градиентного эхо-сигнала с перефокусировкой после возбуждения с небольшим углом поворота [157].

Таким образом, регулируя амплитуду и длительность градиентного импульса, можно полностью скомпенсировать процессы расфазировки и

рефокусировки спина путем переключения (изменения направления) градиентов. [158].

В нашем случае МНЧ в основном уменьшают время поперечной релаксации T_2 за счет собственной магнитной проницаемости, давая более темное окрашивание соответствующих отмеченных областей [153]. МСВ-ПС с 1, 3 и 5 нанокompозитными бислоями (ПДДА со средней молекулярной массой) помещали в микроцентрифужные пробирки, заполненные водой (рис. 35). Рисунок 35Б показывает трехмерную реконструкцию образцов, полученных из взвешенных сканирований T_2 . Увеличение количества бислоев приводит к лучшему контрасту (сравнение образцов с 1, 3 и 5 бислоями на рисунке 35А-Г). Тем не менее, 5-бислое покрытие уже вызывает артефакты в результате слишком сильного магнитного отклика. Это проявляется в увеличении толщины волокна при сканировании магнитного резонанса, тогда как физическая толщина для всех образцов одинакова [153].

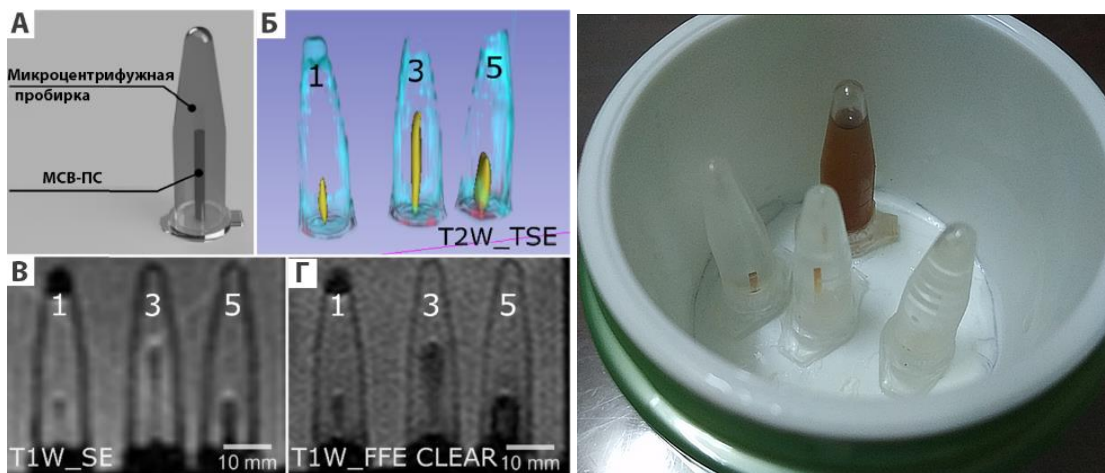


Рисунок 35. Магнитно-резонансное исследование МСВ-ПС, покрытых нанокompозитными бислоями. (А) Схема образца: МСВ-ПС помещается в микроцентрифужную пробирку, заполненную водой. (Б) трехмерная реконструкция, полученная с помощью взвешенного по T_2 (турбо-спин-эхо) МР сканирования. МСВ отмечены желтым цветом. (В) T_1 -взвешенное (спин-эхо) МР-изображение в продольной плоскости. (Г) T_1 -взвешенное (быстрое полевое эхо) МР изображение в продольной плоскости. Цифры «1», «3» и «5» обозначают количество нанокompозитных бислоев в образце. Длина образцов: «1» - 0,9 см; «3» - 1,65 см и «5» - 0,8 см. [153]

Выводы к главе 4.

1. Поверхность МСВ-ПС модифицирована методом полиионной сборки катионным полиэлектролитом ПДДА и наночастицами магнетита, имеющими отрицательный заряд. Установлено, что с повышением числа бислоев ПДДА/МНЧ от 1 до 5 длинноволновый сдвиг спектра МСВ-ПС составляет около 65 нм, относительно спектра пустого МСВ-ПС. Сдвиг, приходящийся на один бислой ПДДА/МНЧ составляет 11-14 нм.

2. Если сравнивать модификацию МСВ-ПС с полимерным и композитным покрытием, то в случае нанокompозитного покрытия наблюдается **большой** по величине длинноволновый сдвиг спектра МСВ-ПС, который можно объяснить большей толщиной нанокompозитного покрытия по сравнению с полимерным покрытием.

3. Нанокompозитное покрытие более чем пять бислоёв приводит к значительным утолщению волокна на МРТ сканировании из-за слишком сильного магнитного отклика. Таким образом, слишком большое количество бислоев не только приводит к артефактам при сканировании МРТ, но также ухудшает свойства передачи МСВ-ПС.

ГЛАВА 5. МОДИФИКАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН С ПОЛОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

В данной главе изучено влияние модификации внутренней поверхности МСВ-ПС фотолюминесцентным покрытием на основе квантовых точек и полиэлектролита на спектры пропускания МСВ-ПС и спектры испускания КТ.

В главе 3 показано отсутствие значимых различий в свойствах растворов и покрытий, полученных при использовании ПДДА с различной молекулярной массой. В связи с этим для дальнейшей работы был выбран ПДДА со средней молекулярной массой (200-350 кДа).

Целью данной главы, является нахождение качественных и количественных зависимостей влияния люминесцентных покрытий на основе полупроводниковых КТ, нанесенных на внутреннюю поверхность МСВ-ПС, на оптические свойства МСВ-ПС.

Задачи главы:

Модификация внутренней поверхности МСВ-ПС полиэлектролитными и композитными слоями ПДДА/КТ.

Оценка изменения толщины внутренних стенок и полой сердцевины МСВ-ПС в процессе нанесения люминесцентных композитных слоев.

Оценка влияния размера и спектральных характеристик КТ на сдвиги спектров пропускания.

Оценка влияния композитного покрытия на форму и положение спектров, изучение факторов, влияющих на спектральные изменения.

5.1 Покрытие МСВ-ПС слоями на основе люминесцентных квантовых точек

Образец МСВ-ПС (рис. 11Б) заполняли поочередно раствором полимера ПДДА со средней (200-350 кДа) молекулярной массой и КТ. Конечная концентрация ПДДА составляет 2 мг/мл; с добавлением NaCl 0,15 М NaCl. Перед нанесением полимера волокна промывали при помощи пипет-дозатора два раза дистиллированной водой (по 100 мкл), после чего заполняли раствором ПДДА. Вносили 100 мкл раствора и оставляли на 10 минут, затем снова промывали 2 раза водой. После промывки МСВ заполняли раствором КТ. Вносили 100 мкл раствора и оставляли на 10 минут, в конце промывали водой еще 2 раза. Таким образом, формировали каждый из бислоев. Схема формирования одного бислоя представлена на рисунке 17.

В качестве фотофлуоресцентного покрытия были использованы безкадмиевые квантовые точки (КТ) структуры $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$, люминесцирующие красным (625 нм), оранжевым (606 нм), желтым (570 нм) и зеленым (556 нм) цветом. С помощью метода гель-электрофореза (рис. 36) было установлено, что образцы КТ структуры $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ имели отрицательный заряд. Спектры поглощения, возбуждения и испускания КТ приведены на рисунке 37.

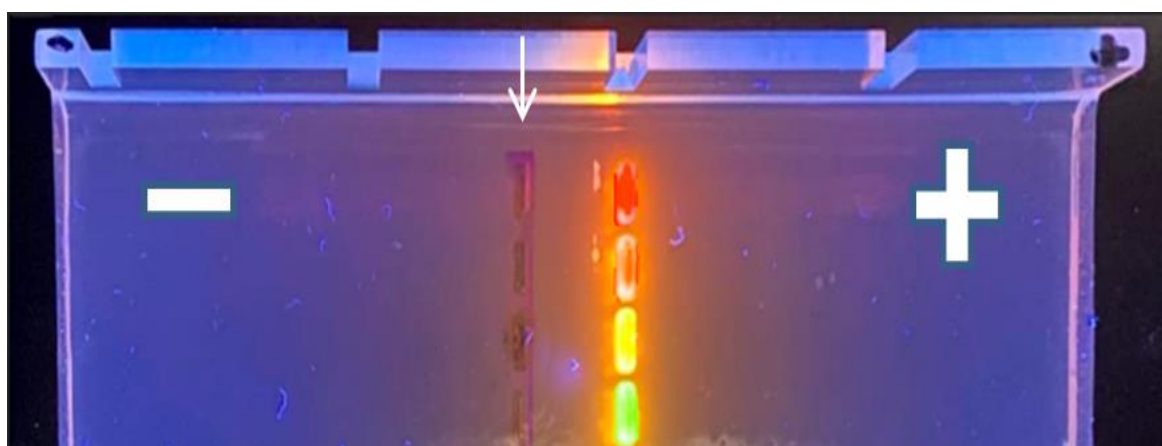


Рисунок 36. Электрофореграмма образцов КТ $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$, люминесцирующих красным (625 нм), оранжевым (606 нм), желтым (570 нм) и зеленым (556 нм) цветом. Стрелками указаны лунки, в которые внесены растворы КТ в начальный момент.

В результате экспериментов были получены прозрачные растворы люминесцентных наноструктур, не содержащие осадка и крупных агломератов. Полученные фракции были исследованы методами спектрофотометрии и люминесценции (Рисунок. 37А, Б, Г). В экспериментах использовали водные растворы КТ с оптической плотностью не более 0,2 (рисунок 37В).

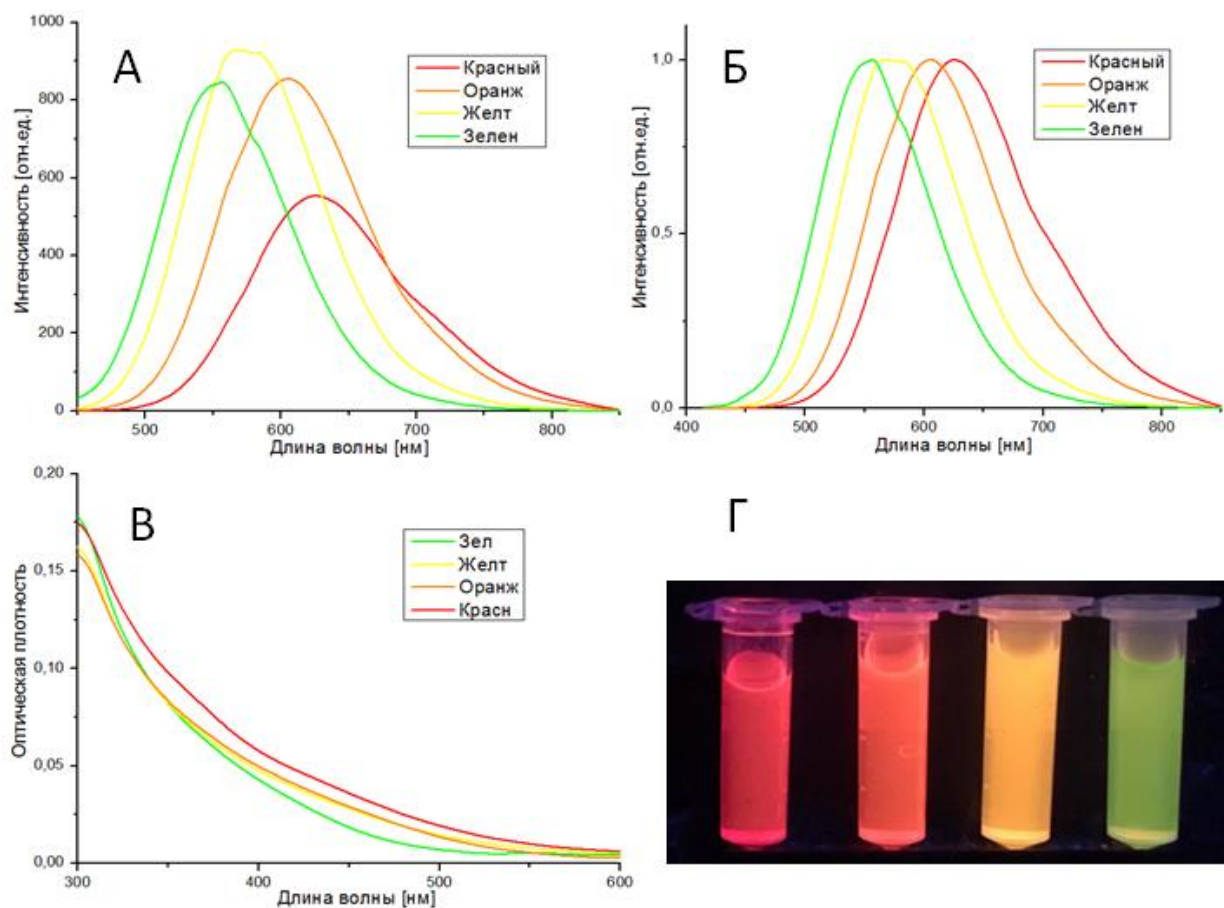


Рисунок 37. Спектры люминесценции образцов КТ (А), нормированные спектры люминесценции образцов КТ (Б). Спектры поглощения растворов КТ (В). Фотография образцов КТ при УФ облучении (Г).

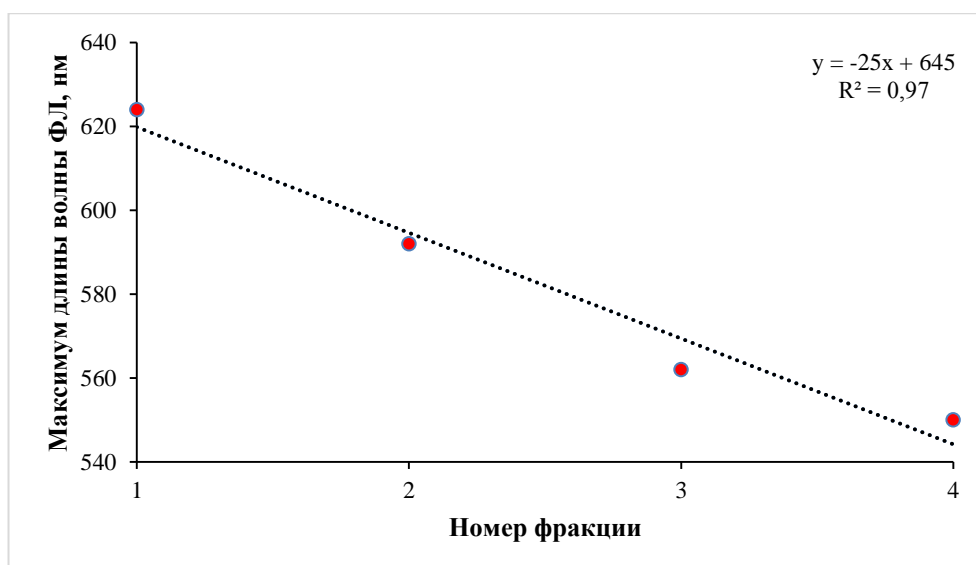


Рисунок 38. Зависимость максимума длины волны флуоресценции от номера фракций КТ

С целью количественной оценки эффективности флуоресценции (ФЛ) был измерен относительный квантовый выход (КВ) ФЛ для каждой отдельной фракции КТ. Относительный КВ ФЛ рассчитывали по следующей формуле:

$$\varphi_x = \varphi_{st} \frac{m_x \eta_x}{m_{st} \eta_{st}}$$

где φ_x – квантовый выход флуоресценции образца;

φ_{st} – квантовый выход флуоресценции стандарта;

m_x – наклон прямой аппроксимации образца;

η_x – показатель преломления растворителя образца;

η_{st} – показатель преломления растворителя стандарта.

В нашей работе в качестве этанола сравнения использовали краситель родамин 6Ж (раствор в этаноле, КВ ФЛ 95%)

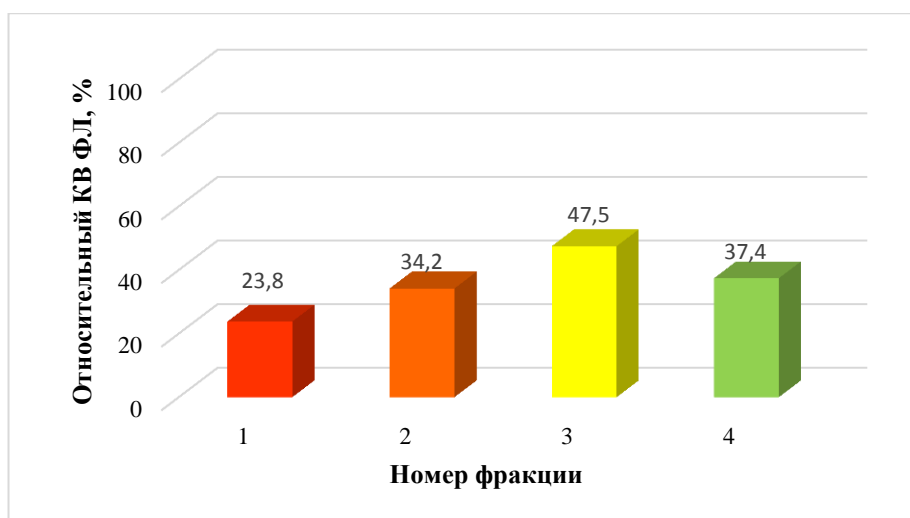


Рисунок 39. Значения относительного квантового выхода флуоресценции для фракций КТ

Квантовый выход ФЛ возрастает от $\sim 23\%$ для фракции №1 до максимального значения. Значение $47,5\%$ для фракции №3, а затем уменьшается до 37% для фракции №4 (рис. 39). Согласно литературным данным [159], куполообразные зависимость КВ ФЛ являются обычными для выбранных по размеру серий полупроводниковых КТ, полученных селективным осаждением из ансамблей КТ. Эффективность излучательной рекомбинации обычно возрастает с уменьшением размера квантовых точек из-за более сильного удержания носителей заряда и перекрытие их волновых функций. Однако вероятность безызлучательной рекомбинации также увеличивается из-за увеличения структурного беспорядка и плотности дефектов в меньших квантовых точках, а также большего перекрытия более сильных ограниченных волн функции с поверхностными состояниями. Уравновешивание обеих тенденций приводит к оптимальному промежуточному размеру КТ, при котором КВ ФЛ является максимальным.

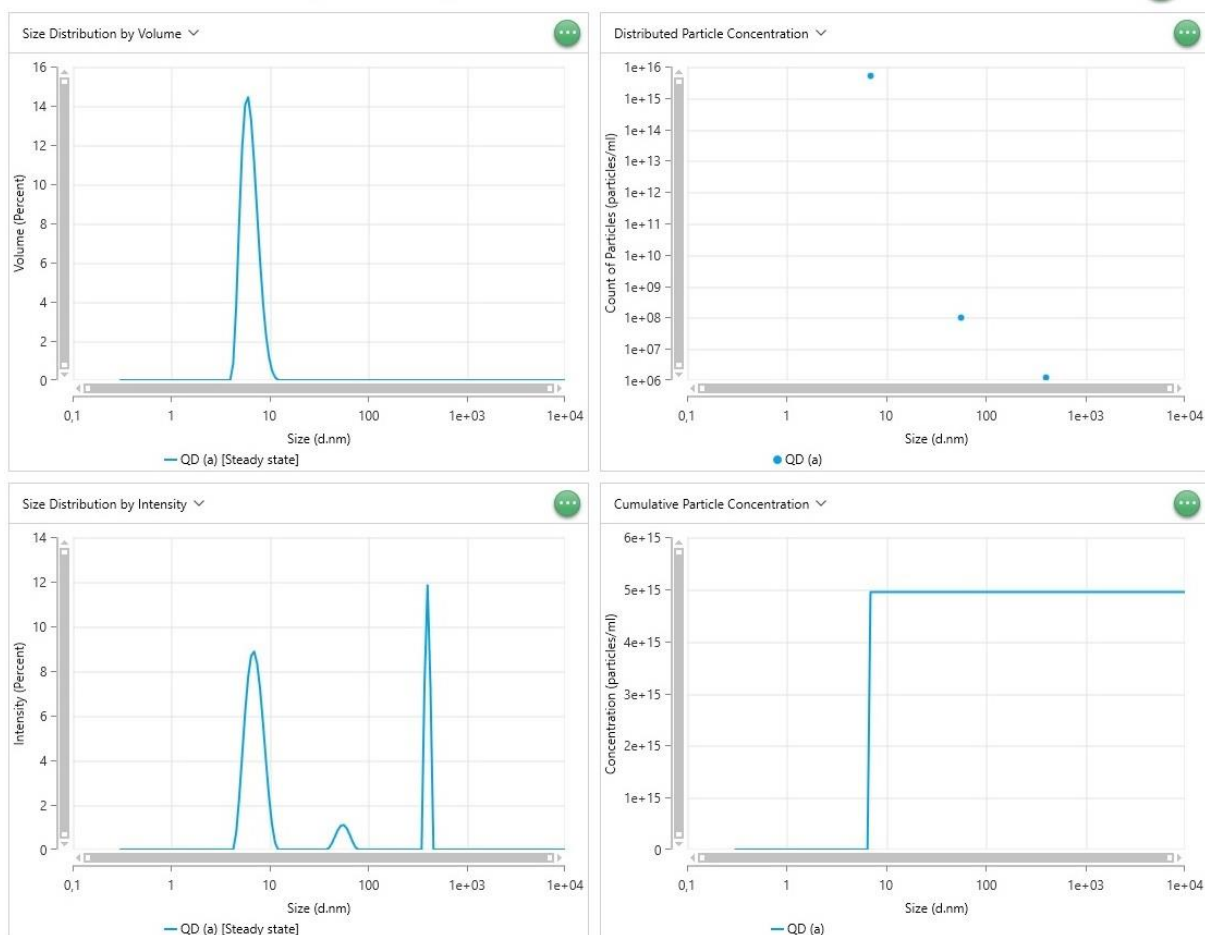


Рисунок 40. Данные размера КТ $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ исходного коллоида

ПЭМ-изображения $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$, покрытых тиогликолевой кислотой, обычно размыты, скорее всего, из-за интерференции органических лигандов и оболочек сульфида цинка. Используемый подход оценки размера КТ с применением подхода динамического рассеяния света позволил примерно оценить диапазон варьируемости размера полученных фракций КТ от ~7 нм (фракция 1) до ~ 2,6 нм (фракция 4), при этом неочищенный коллоид КТ показывает средний размер, что отражает вклады различных фракций в зависимости от их населения в смеси до сепарации. В таблице 4 приведены данные гидродинамического диаметра и дзета-потенциала для полученных фракций КТ.

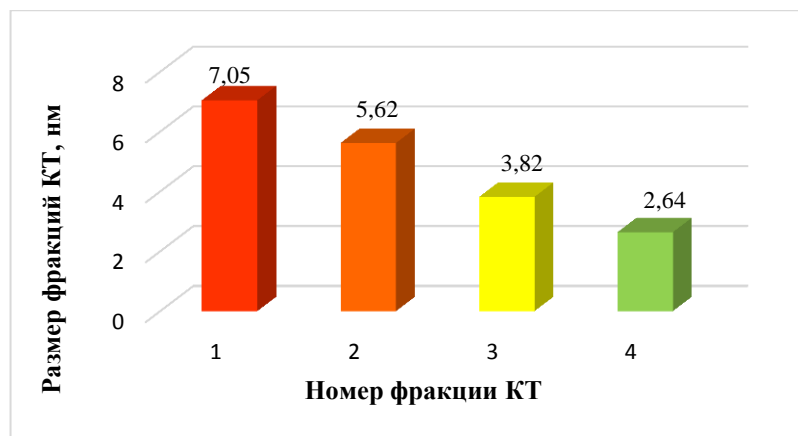


Рисунок 41. Диаграмма зависимости гидродинамического диаметра КТ от номера фракций

Таблица 4. Значения гидродинамического диаметра и дзета-потенциала фракций КТ

Номер фракции	Диаметр, нм	Дзета-потенциал, мВ
1	7,1	-41
2	5,6	-53
3	3,8	-59
4	2,6	-61

С целью оценки стабильности полученных коллоидов был измерен дзета-потенциал. Дзета-потенциал КТ показал поверхностный заряд от - 41 мВ до -61 мВ, что позволяет судить о достаточно хорошей стабильности полученных частиц, т.к. согласно литературным данным значения дзета-потенциала больше |30| мВ доказывает данный факт.

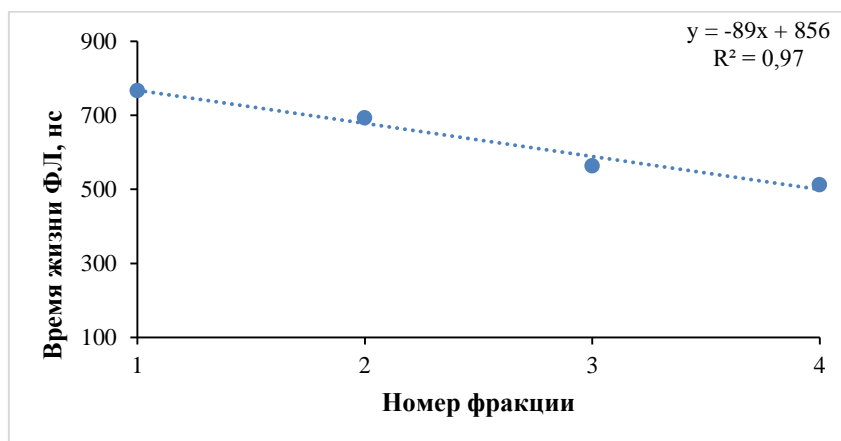


Рисунок 42. Время жизни образцов КТ: Фракция 1 = 766 нс; Фракция 2=693 нс; Фракция 3=563 нс; Фракция 4=512 нс.

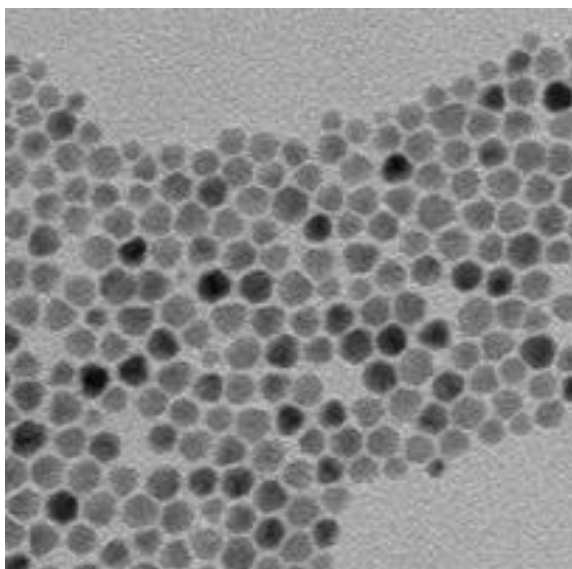


Рисунок 43. Изображения КТ структуры $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ до фракционирования, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии

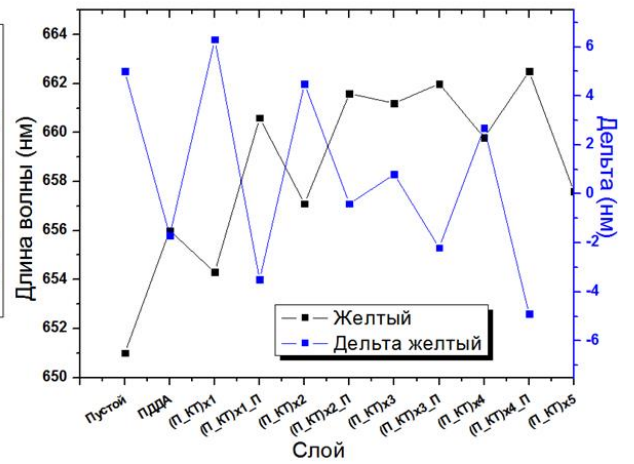
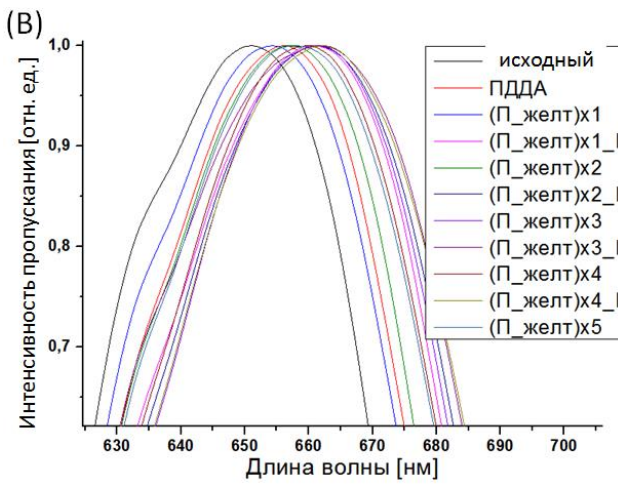
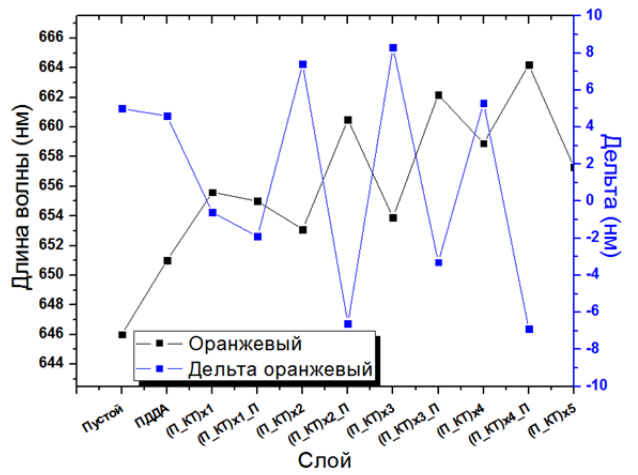
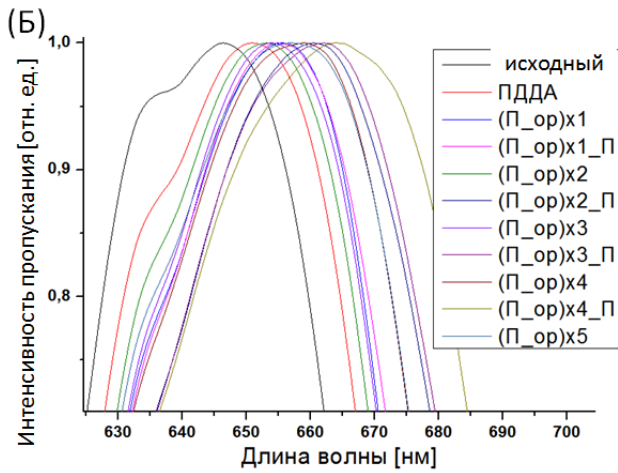
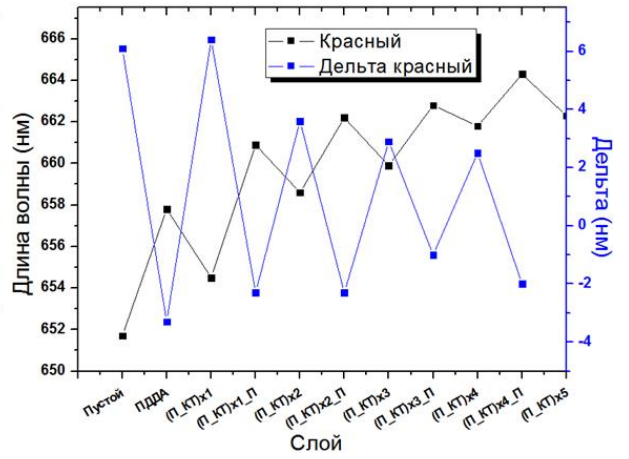
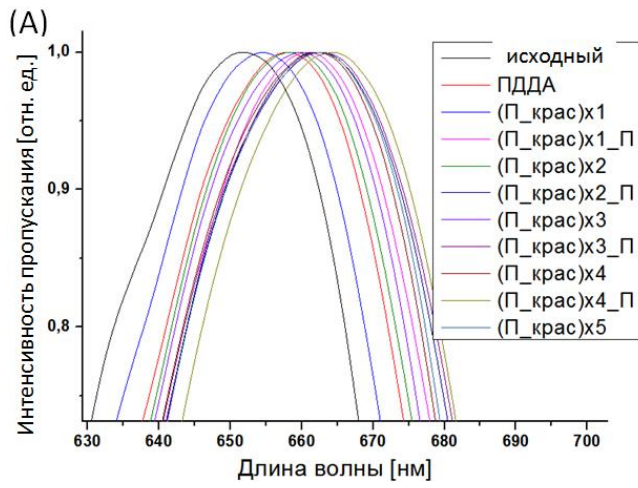
5.2 Создание флуоресцентного нанокомпозита в МСВ-ПС

Исследования послойного нанесения полиэлектролитов, показанные в главе 3 позволили перейти к введению в слои на внутренней поверхности МСВ-ПС фотолюминесцентных квантовых точек состава $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ (ядро/оболочка) и оценить их влияние на оптические свойства МСВ-ПС (структура представлена на рис. 11Б). В качестве полимера был выбран ПДДА со средней молекулярно массой (конечная концентрация 2 мг/мл в 0,15 М NaCl). Для формирования покрытия полиэлектролит/КТ, использовали последовательность операций, представленных на рисунке 17.

5.3. Смещение спектров пропускания МСВ-ПС при их модификации полимерным и люминесцентными покрытиями

Результаты измерения смещения спектров пропускания МСВ-ПС, вызванные нанесением покрытия с различным числом слоев ПДДА/КТ на основе $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ представлены на рисунке 44.

Из-за низкого объема МСВ-ПС контроль количества КТ оставшегося в волокне не проводился.



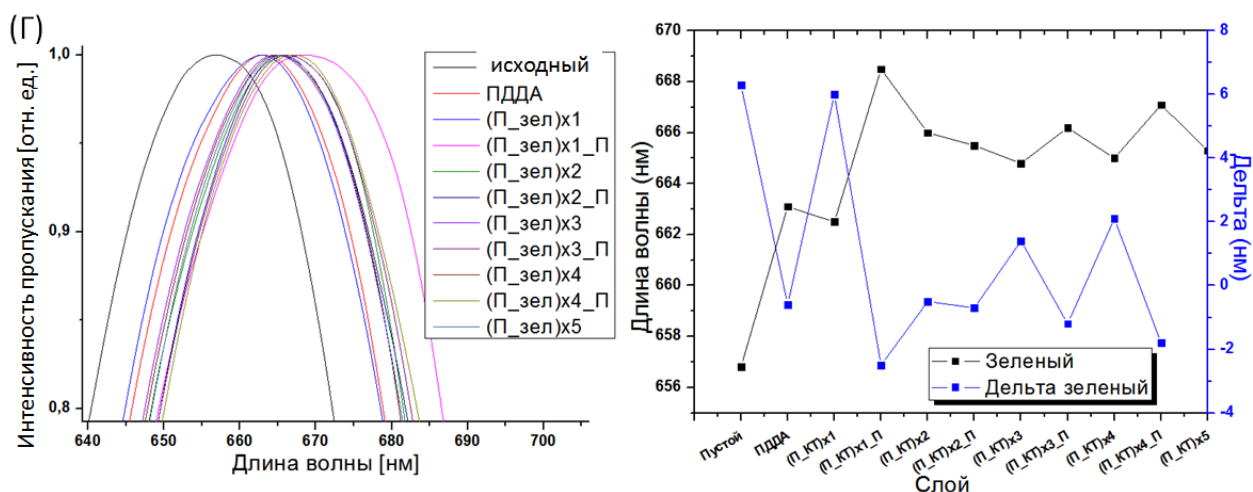


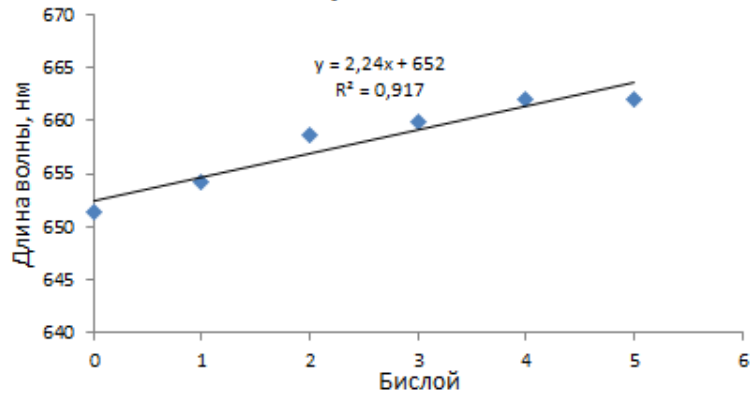
Рисунок 44. Смещения спектров пропускания МСВ-ПС, вызванные нанесением покрытия с различным числом слоев ПДДА/КТ на основе $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ с разной фотолюминесценцией: красные (А), оранжевые (Б), желтые (В), зеленые (Г).

Как видно из данных рисунка 44, при замене ПСС на КТ сохраняется общая тенденция – сдвиг максимума пропускания в длинноволновую область для всех использованных КТ.

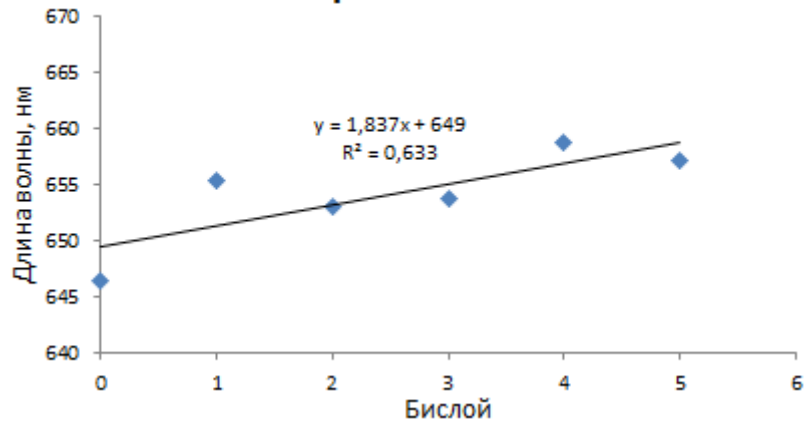
Получены данные смещения спектра пропускания МСВ-ПС заполненные полимерными и люминесцентным покрытием с учетом полуслоев ПДДА/КТ, суммированы на рисунке 44. По данным рисунка 44 прослеживается очевидная тенденция смещения спектра в длинноволновую область вне зависимости от вносимых КТ. Максимальное смещение спектра при нанесении 5 бислоев ПДДА/КТ составляет 10,7 нм у красных и оранжевых КТ. Такое смещение спектра сопоставимо с полимерным покрытием ПДДА/ПСС, но ниже чем нанокompозитное покрытие ПДДА/МНЧ.

Из рисунка 44 виден неоднородный характер изменения длины волны максимума пропускания, более четко выраженный при внесении КТ с красным и оранжевым цветом свечения. Поэтому для детального изучения использовали зависимости длины волны пропускания максимума от количества завершённых бислоев, представленные на рисунке 45.

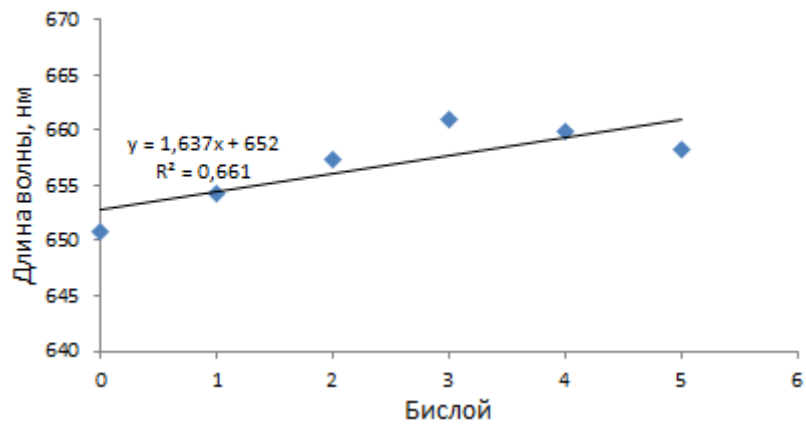
Красный



Оранжевый



Желтый



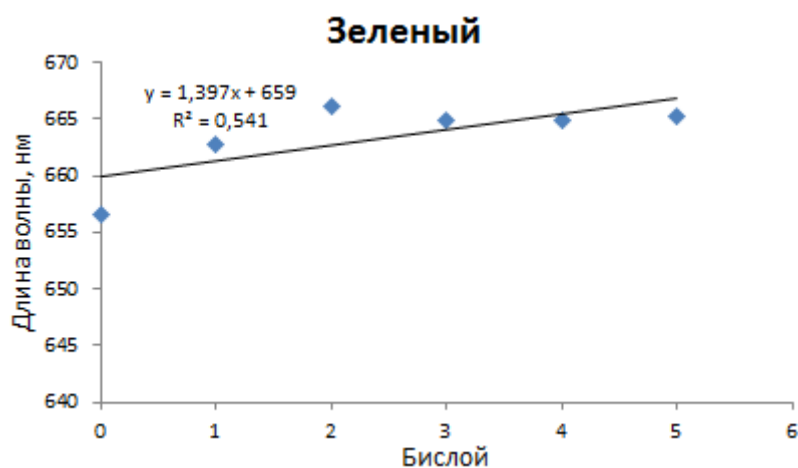


Рисунок 45. Зависимость изменения длины волны пропускания максимума от количества заверенных бислоёв. (на графиках отмечен цвет испускания КТ: красный, оранжевый, желтый, зеленый).

Из данных рисунка 45 видно, что по мере изменения цвета КТ (красный ($\lambda_{\text{макс}} = 625$ нм), оранжевый ($\lambda_{\text{макс}} = 606$ нм), желтый ($\lambda_{\text{макс}} = 570$ нм) и зеленый ($\lambda_{\text{макс}} = 556$ нм)) снижается угловой коэффициент этих прямых. Из углового коэффициента линейной аппроксимации длина волны максимума пропускания – количество бислоев видно, что при переходе от КТ, излучающих красную флуоресценцию, к КТ излучающих зеленую флуоресценцию, наблюдается снижение длинноволнового сдвига: 2,2, 1,8, 1,6 и 1,4 нм для красных ($\lambda_{\text{макс}} = 625$ нм), оранжевых ($\lambda_{\text{макс}} = 606$ нм), желтых ($\lambda_{\text{макс}} = 570$ нм) и зеленых ($\lambda_{\text{макс}} = 556$ нм) КТ, соответственно. Такое смещение сопоставимо с наблюдаемым при нанесении полиэлектrolитных слоев ПДДА/ПСС и значительно меньше, чем для нанокompозита композита ПДДА/МНЧ. На рисунке 46 представлена полученная эмпирическая зависимость изменения углового коэффициента графиков зависимости максимум пропускания – количество бислоев ПДДА/КТ от длины волны максимума люминесценции КТ.

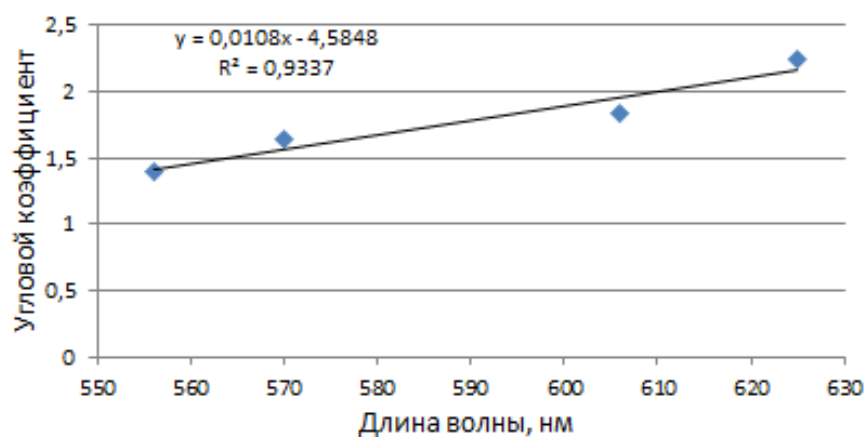


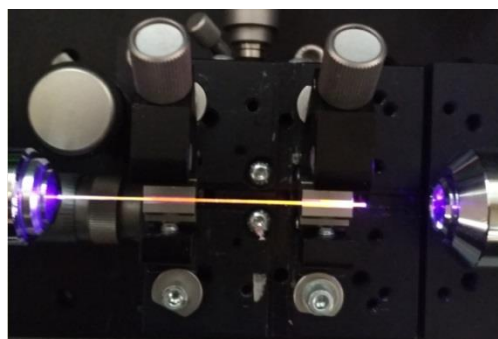
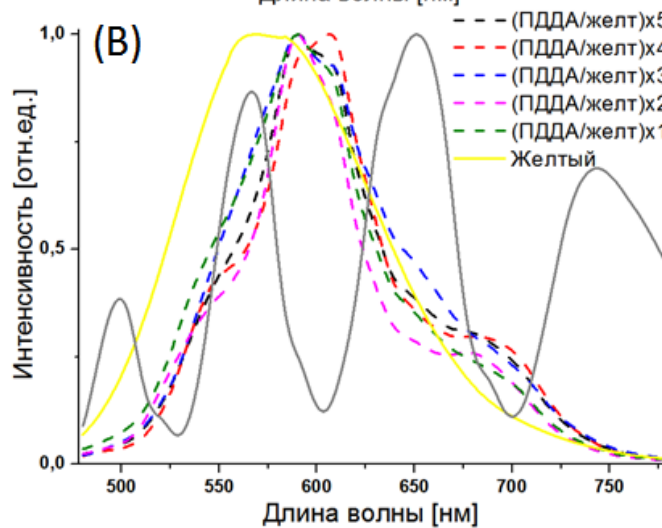
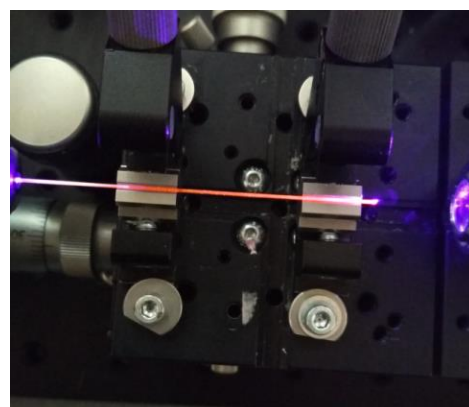
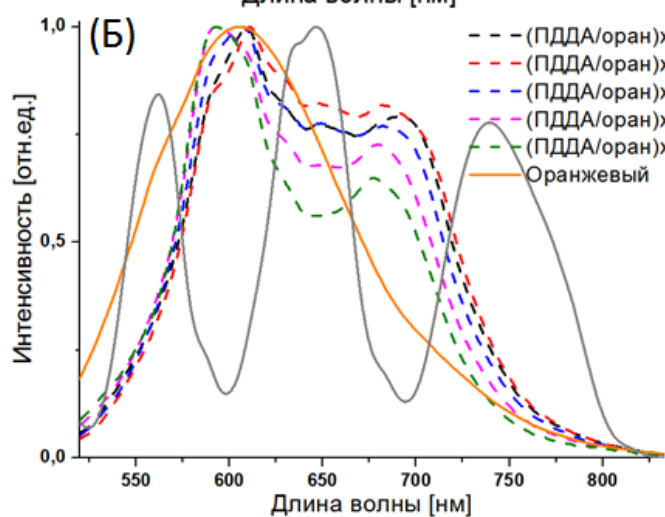
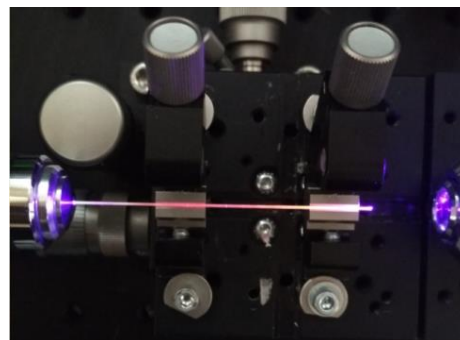
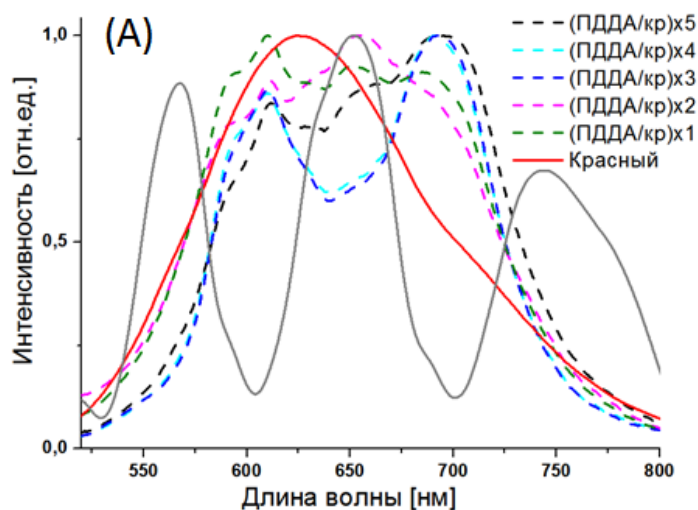
Рисунок 46. График зависимости угловых коэффициентов графиков зависимости максимум пропускания – количество бислоев ПДДА/КТ от длины волны максимума люминесценции.

Сравнительное исследование пропускания (после нанесения каждого слоя, т.е. было изучено два спектра, для каждого полного и неполного бислоя) позволило установить, что нанесение слоя фотолюминесцирующих КТ приводит к уменьшению длины волны максимума, при этом нанесения последующего слоя ПДДА – к ее увеличению. Данные эффекты могут быть связаны с двумя группами причинами. Первая – это снижение толщины (измерение геометрии) полимерного слоя при внесении КТ, вероятно как результат электростатического взаимодействия. Вторая – эффекты полупроводниковых наночастиц, в том числе вклад их люминесценции.

5.4 Флуоресценция квантовых точек в МСВ-ПС

Наличие интенсивной флуоресценции КТ позволило наблюдать их сигнал в волокне. Схема установки для регистрации спектров приведена на рисунке 16. Спектры флуоресценции полученных образцов МСВ после нанесения КТ различных цветов представлены на рисунке 47. Из спектров люминесценции четко видно, что пропускание МСВ оказывает существенное влияние на форму и положение спектров флуоресценции КТ. Флуоресценция КТ красного цвета свечения (625 нм) распределяется по двум полосам пропускания МСВ. По мере снижения длины волны максимума испускания

флуоресценции - оранжевые (606 нм), желтые (570 нм) и зеленые (556 нм) КТ – снижается вклад длинноволновой полосы пропускания МСВ в общую люминесценцию. Полученные закономерности изменения люминесцентных свойств, требуют более детального исследования.



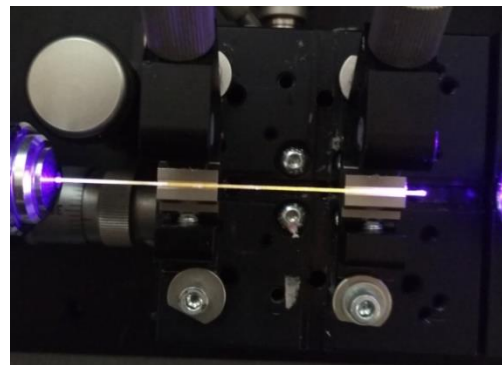
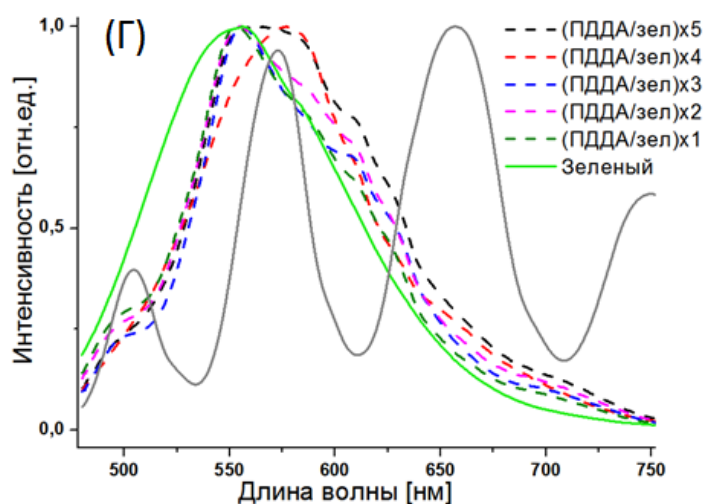


Рисунок 47. Спектры флуоресценции (прерывистые линии), регистрируемые в МСВ-ПС при внесении нанокompозита ПДДА/КТ с разным количеством бислоев (1 (зеленый), 2 (розовый), 3 (синий), 4 (красный), 5 (черный)) с цветами свечения: красный (А), оранжевый (Б), желтый (В), зеленый (Г). Черной непрерывной линией представлен спектр пропускания немодифицированного МСВ-ПС. Непрерывной линией соответствующего цвета представлен спектр флуоресценции КТ в растворе.

Сравнивая результаты четырёх фракций КТ можно увидеть, что на всех графиках флуоресценции видно появление дополнительного пика в длинноволновой области спектра (рис. 47) и расщепление максимума флуоресценции красных КТ (рис. 47А) на два пика меньшей интенсивности. Это может быть связано со взаимным расположением полос пропускания МСВ-ПС и испускания КТ. Этим же обусловлено смещение пика флуоресценции на спектрах желтых и зеленых КТ.

Таким образом, проанализировано влияние полимерного и флуоресцентного покрытия на оптические свойства МСВ-ПС. Установлено, что с ростом количества бислоев на внутренней поверхности МСВ наблюдается длинноволновый сдвиг полос пропускания. Динамика изменения люминесцентных характеристик МСВ, содержащих КТ $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ определяется суперпозицией спектров люминесценции КТ и полос пропускания МСВ.

Выводы к главе 5.

1. Поверхность МСВ-ПС модифицирована методом полиионной сборки катионным полидиаллилдиметиламмоний хлоридом и анионными полупроводниковыми наночастицами. Установлено, что с повышением числа бислоев ПДДА/КТ от 1 до 5 длинноволновый сдвиг спектра МСВ-ПС составляет: красные КТ 10 нм, оранжевые КТ 11 нм, желтые 7 нм, зелёные 8 нм относительно спектра пустого МСВ-ПС.

2. Если сравнивать модификацию МСВ-ПС с полимерным и фотофлуоресцентным покрытием, то в случае фотофлуоресцентного покрытия, КТ приводит к уменьшению длины волны максимума, при этом нанесения последующего слоя ПДДА – к ее увеличению. Данные эффекты могут быть связаны с двумя группами причинами. Первая – это снижение толщины (измерение геометрии) полимерного слоя при внесении КТ, вероятно как результат электростатического взаимодействия. Вторая – эффекты полупроводниковых наночастиц, в том числе вклад их люминесценции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана возможность формирования полиэлектролитных слоев на внутренней поверхности микроструктурированных оптических волокон с поллой сердцевиной (МСВ-ПС), а так же внесения в них люминесцентных полупроводниковых квантовых точек (КТ) и магнитных наночастиц (МНЧ), а так же выявлены закономерности изменения свойств (толщина покрытия, влияние на пропускание, МРТ отклик, флуоресценцию МСВ-ПС).

2. Для модификации поверхности МСВ-ПС предложен метод полиионной сборки на основе катионного полиэлектролита полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДДА) и анионного полиэлектролита полистиролсульфаната натрия (ПСС). Формирование покрытия внутри волокна приводит к длинноволновым сдвигам как всего спектра пропускания, так и отдельных спектральных полос. Показано, что длинноволновый сдвиг полос пропускания наблюдается при использовании ПДДА с различной молекулярной массой (низкая - 100-200 кДа, средняя - 200-350 кДа, высокая - 400-500 кДа) и составляет 1,3 – 1,9 нм на каждый бислой; влияние молекулярной массы полимера незначительно. Показано, что толщина покрытия пренебрежимо мала и может вносить лишь не существенный вклад в спектральные сдвиги. Из полученных данных можно предположить, что длинноволновый сдвиг полос пропускания происходит вследствие изменения показателя преломления на границе раздела стекло - полимерные слои.

3. Метод послойного нанесения успешно применен для создания магнитного покрытия в МСВ-ПС. При модификации поверхности МСВ-ПС бислоями ПДДА/МНЧ показана существенная толщина формирующегося слоя. Установлено, что с повышением числа бислоев ПДДА/МНЧ от 1 до 5 наблюдается длинноволновый сдвиг спектра МСВ-ПС, в среднем на один бислой ПДДА/МНЧ приходится длинноволновый сдвиг 11-14 нм. Внесенное покрытие ПДДА-МНЧ демонстрирует сигналы МРТ. Наноккомпозитное

покрытие ПДДА/МНЧ более чем пять бислоёв приводит к значительному утолщению волокна на сканировании МРТ из-за слишком сильного магнитного отклика. Таким образом, слишком большое количество бислоев не только приводит к артефактам при сканировании МРТ, но также ухудшает свойства передачи МСВ-ПС.

4. При модификации поверхности МСВ-ПС методом послойного нанесения бислоями ПДДА/КТ с повышением числа бислоев ПДДА/КТ длинноволновый сдвиг спектра МСВ-ПС составляет: 2,2, 1,8, 1,6 и 1,4 нм для красных ($\lambda_{\text{макс}} = 625$ нм), оранжевых ($\lambda_{\text{макс}} = 606$ нм), желтых ($\lambda_{\text{макс}} = 570$ нм) и зеленых ($\lambda_{\text{макс}} = 556$ нм) КТ, соответственно. Показано, что в случае внесения слоя КТ происходит уменьшение длины волны максимума пропускания, при этом нанесение последующего слоя ПДДА – к ее увеличению. Данные эффекты могут быть связаны либо со снижением толщины (измерение геометрии) полимерного слоя при внесении КТ, вероятно как результат электростатического взаимодействия; либо с влиянием люминесценции КТ. Обнаруженные эффекты являются принципиальными для создания эффективных сенсорных систем на основе МСВ-ПС и КТ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Troia B., Paolicelli A., De Leonardis F., Passaro V.M.N. Photonic crystals for optical sensing: a review // *Advances in photonic crystals*. 2013. Vol. 11. P. 241 – 295.
2. Eggleton B., Westbrook P., Windeler R. Grating resonances in air–silica microstructured optical fibers // *Opt. Lett.* 1999. Vol. 24. P. 1460–1462.
3. Knight J.C., Broeng J., Birks T.A. Photonic band gap guidance in optical fibers // *Science* 1998. Vol. 282. P. 1476–1478.
4. Knight J.C., Russell P.S.J. New ways to guide light // *Science* 2002. Vol. 296. P. 276–277.
5. Cregan R., Mangan B., Knight J. Single-mode photonic band gap guidance of light in air // *Science* 1999. Vol. 285. P. 1537–1539.
6. Ghosh R., Kumar A., Meunier J.P. Waveguiding properties of holey fibres and effective V model // *Electron. Lett.* 1999. Vol. 35. P. 1873–1875.
7. Poli F., Cucinotta A., Selleri S. Guiding properties in photonic crystal fibers: properties and applications // *Springer Science & Business Media*. 2007. P. 66–75.
8. Debbal M., Chikh B.M. Designing the mode solving of the photonic crystal fiber via BPM and exploring the single-mode properties // *arXiv* 2012. Vol. 1205. P. 6515.
9. Скибина Ю.С., Тучин В.В., Белоглазов В.И., Штейнмайер Г., Бетге Й.Л., Веделль Р., Лангхофф Н. Фотонно-кристаллические волноводы в биомедицинских исследованиях (обзор) // *Квантовая электроника*. 2011. № 41 (4). С. 284–301.
10. Ma Y., Wan R., Li S., Yang L., Wang P. Advances in silica-based large mode area and polarization- maintaining photonic crystal fiber research // *Materials*. 2022. Vol. 15. No. 1558. P. 1-23.
11. Francesco C., Francesco B., Sara T., Cosimo T., Ambra G. Biosensing with optical fiber gratings // *Nanophotonics*. 2017. Vol. 6. No. 4. P. 663–679.

12. Arghir I., Delpont F., Spasic D., Lammertyn J. Smart design of fiber optic surfaces for improved plasmonic biosensing // *New Biotechnol.* 2015. Vol. 32. P. 473–484.
13. Zamarreño C.R., Matías I.R., Arregui F.J. Nanofabrication techniques applied to the development of novel optical fiber sensors based on nanostructured coatings // *IEEE Sens J.* 2012. Vol. 12. P. 2699–2710.
14. Arregui F.J., Del V.I., Zamarreño C.R., Zubiate P., Matías I.R. Giant sensitivity of optical fiber sensors by means of lossy mode resonance // *Sens Actuat B Chem.* 2016. Vol. 232. P. 660–665.
15. Chiavaioli F., Biswas P., Trono C. Sol-gel-based titania-silica thin film overlay for long period fiber grating-based biosensors // *Anal. Chem.* 2015. Vol. 87. P. 12024–12031.
16. Pilla P., Sandomenico A., Malachovská V. A protein-based biointerfacing route toward label-free immunoassays with long period gratings in transition mode. *Biosens Bioelectron* 2012. Vol. 31. P. 486–491.
17. Sridevi S., Vasu K.S., Asokan S., Sood A.K. Sensitive detection of C-reactive protein using optical fiber Bragg gratings // *Biosens Bioelectron.* 2015. Vol. 65. P. 251–256.
18. Sridevi S., Vasu K.S., Jayaraman N., Asokan S., Sood A.K. Optical biosensing devices based on etched fiber Bragg gratings coated with carbon nanotubes and graphene oxide along with a specific dendrimer // *Sens Actuat B Chem.* 2014. Vol. 195. P. 150–155.
19. Lepinay S., Staff A., Ianoul A., Albert J. Improved detection limits of protein optical fiber biosensors coated with gold nanoparticles // *Biosens Bioelectron.* 2014. Vol. 52. P. 337–344.
20. Coelho L., Almeida J.M., Santos J.L. Aptamer-based fiber sensor for thrombin detection // *Biomed Opt.* 2016. Vol. 21. P. 087005.
21. Shevchenko Y., Camci-Unal G., Cuttica D.F., Dokmeci M.R., Albert J., Khademhosseini A. Surface plasmon resonance fiber sensor for real-time and label-free monitoring of cellular behavior // *Biosens Bioelectron.* 2014. Vol. 56. P. 359–367.

22. Shivananju B.N., Renilkumar M., Prashanth G.R., Asokan S., Varma M.M. Detection limit of etched fiber Bragg grating sensors // *J Lightwave Technol.* 2013. Vol. 31. P. 2441–2447.
23. Li Q., Zhang X.L., Yu Y.S. Enhanced sucrose sensing sensitivity of long period fiber grating by self-assembled polyelectrolyte multilayers // *React Funct Polym.* 2011. Vol. 71. P. 335–339.
24. Huang Y., Gao Z., Chen G., Xiao H. Long period fiber grating sensors coated with nano iron/silica particles for corrosion monitoring // *Smart Mater Struct.* 2013. Vol. 22. P. 075018.
25. Bialiayeu A., Bottomley A., Prezgot D., Ianoul A., Albert J. Plasmon-enhanced refractometry using silver nanowire coatings on tilted fibre Bragg gratings // *Nanotechnology.* 2012. Vol. 23. P. 444012.
26. Konstantaki M., Klini A., Anglos D., Pissadakis S. An ethanol vapor detection probe based on a ZnO nanorod coated optical fiber long period grating // *Opt Express.* 2012. Vol. 20. 8472–8484.
27. Korposh S., Selyanchyn R., Yasukochi W., Lee S.W., James S.W., Tatam R.P. Optical fibre long period grating with a nanoporous coating formed from silica nanoparticles for ammonia sensing in water // *Mater Chem Phys.* 2012. Vol. 133. P. 784–792.
28. DeLisa M.P, Zhang Z., Shiloach M. Evanescent wave longperiod fiber Bragg grating as an immobilized antibody biosensor // *Anal Chem.* 2000. Vol. 72 P. 2895–2900.
29. Yadugiri V.T., Malhotra R. ‘Plenty of room’—fifty years after the feynman lecture // *Current Sci.* 2010. Vol. 99. No. 7. P. 900–907.
30. Culshaw B. Research to reality: Bringing fibre optic sensors into applications // *Proc. Opt. Fibers Appl.* 2005. P. 1–15.
31. Smietana M., Bock W.J., Szmids J., Pickrell G.R. Nanocoating enhanced optical fiber sensors // *Ceram. Trans.* 2010. Vol. 222. P. 275–286.
32. Lee S.G., Sokoloff J.P., McGinnis B.P., Sasabe H. Polymer waveguide overlays for side-polished fiber devices // *Appl. Opt.* 1998. Vol. 37 (3). P. 453–462.

33. Mattox D.M. Physical vapor deposition (PVD) processes // *Metal Finish*. 2000. Vol. 99. P. 409–423.
34. Doshi J., Reneker D.H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers // *J. Electrostat.* 1995. Vol. 35. No. 2-3. P. 151–160.
35. Choy K.L. Chemical vapour deposition of coatings // *Progr. Mater. Sci.* 2003. Vol. 48. No. 2. P. 57–170.
36. Lukowiak A., Streck W. Sensing abilities of materials prepared by sol-gel technology // *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2009. Vol. 50. No. 2. P. 201–215.
37. Bhat R.R., Fischer D.A., Genzer J. Fabricating planar nanoparticle assemblies with number density gradients // *Langmuir*. 2002. Vol. 18. No. 15. P. 5640–5643.
38. Chopra K.L., Major S., Pandya D.K. Transparent conductors-a status review // *Thin Solid Films*. 1983. Vol. 102. No. 1. P. 1–46.
39. Arregui F.J., Matias I.R., Corres J.M., Del Villar I., Goicoechea J., Zamarrenoa C.R., Hernáez M., Claus R.O. Optical fiber sensors based on layer-by-layer nanostructured films // *Proc. 24th Eurosensors Conf. Linz, Austria*. 2010. P. 1087–1090.
40. James S.W., Tatam R.P. Fibre optic sensors with nano-structured coatings // *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.* 2006. Vol. 8. No. 7. P. 430–444.
41. Zamarreño C.R., Matías I.R., Arregui F.J. Nanofabrication techniques applied to the development of novel optical fiber sensors based on nanostructured coatings // *IEEE Sensors Journal*. 2012. Vol. 12. No. 8. P. 2699-2710.
42. Schwartz D.K. Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2001. Vol. 52. P. 107–137.
43. Love J.C., Estroff L.A., Kriebel J.K., Nuzzo R.G., Whitesides G.M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology // *Chem. Rev.* 2005. Vol. 105. No. 4. P. 1103–1169.
44. Schröder K., Csaki A., Latka I., Henkel T., Malsch D., Schuster K., Schneider T., Zopf D. Microstructured optical fiber with homogeneous monolayer

of plasmonic nanoparticles for bioanalysis // Proc. 4th Eur. Workshop Opt. Fibre Sensors. 2010. P. 76531B.

45. Rindorf L., Jensen J.B., Dufva M., Pedersen L.H., Høiby P.E., Bang O. Photonic crystal fiber long-period gratings for biochemical sensing // Opt. Exp. 2006. Vol. 14. No. 18. P. 8224–8231.

46. Liebes Y., Marks R.S., Banai M., Chemiluminescent optical fiber immunosensor detection of Brucella cells presenting smooth-a antigen // Sensors Actuat. B, Chem. 2009. Vol. 140. No. 2. P. 568–576.

47. Atias D., Liebes Y., Chalifa-Caspi V., Bremand L., Lobel L., Marks R.S., Dussart P. Chemiluminescent optical fiber immunosensor for the detection of IgM antibody to dengue virus in humans // Sensors Actuat. B, Chem. 2009. Vol. 140. No. 1. P. 206–215.

48. Allsop T., Nagel D., Neal R., Davies E.M., Mou C., Bond P., Rehman S., Kalli K., Webb D.J., Calverhouse P., Mascini M., Bennion I. Aptamer-based surface plasmon fibre sensor for thrombin detection // Proc. Biophoton. Photon. Solut. Better Health Care II. 2010. P. 77151C.

49. Vo-Dinh T., Nanosensing at the single cell level // Spectrochim. 2008. Vol. 63. No. 2. P. 95–103.

50. Long F., Wu S., He M., Tong T., Shi H. Ultrasensitive quantum dots-based DNA detection and hybridization kinetics analysis with evanescent wave biosensing platform // Biosensors Bioelectron. 2011. Vol. 26. No. 5. P. 2390–2395.

51. Arregui F.J., Dickerson B., Claus R.O., Matias I.R., Cooper K.L., Polymeric thin films of controlled complex refractive index formed by the electrostatic self-assembled monolayer process // IEEE Photon. Technol. Lett. 2002. Vol. 13. No. 12. P. 1319–1321.

52. Del Villar I., Matias I.R., Arregui F.J. Fiber-optic chemical nanosensors by electrostatic molecular self-assembly // Curr. Anal. Chem. 2008. Vol. 4 No. 4. P. 341–355.

53. Arregui F.J., Matías I.R., Claus R.O. Optical fiber sensors based on nanostructured coatings fabricated by means of the layer-by-layer electrostatic self-assembly method // Proc. 3rd Eur. Workshop Opt. Fibre Sensors. 2007. P. 66190F.

54. Corres J.M., Del Villar I., Matias I.R., Arregui F.J. Two-layer nanocoatings in long-period fiber gratings for improved sensitivity of humidity sensors // *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2008. Vol. 7. No. 4. P. 394–400.
55. Shiratori S.S., Rubner M.F. pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes // *Macromolecules.* 2000. Vol. 33. No. 11. P. 4213–4219.
56. Choi J., Rubner M.F. Influence of the degree of ionization on weak polyelectrolyte multilayer assembly // *Macromolecules.* 2005. Vol. 38. No. 1. P. 116–124.
57. James S.W., Tatam R.P. Optical fibre long-period grating sensors: Characteristics and application // *Meas. Sci. Technol.* 2003. Vol. 14 (5). P. 49–61.
58. Chung K.W., Yin S. Analysis of a widely tunable long-period grating by use of an ultrathin cladding layer and higher-order cladding mode coupling. *Opt. Lett.* 2004. Vol. 29. No. 8. P. 812–814.
59. Cusano A., Iadicicco A., Pilla P., Contessa L., Campopiano S., Cutolo A., Giordano M. Mode transition in high refractive index coated long period gratings // *Opt. Exp.* 2006. Vol. 14. No. 1. P. 19–34.
60. Corres J.M., del Villar I., Matias I.R., Arregui F.J. Enhanced sensitivity in humidity sensors based on long period fiber gratings // in *Proc. 5th IEEE Conf. Sensors.* 2006. P. 193–196.
61. Surre F., Lyons B., Sun T., Grattan V., O’Keeffe S., Lewis E., Elosua C., Hernaez M., Barian C. U-bend fibre optic pH sensors using layer-by-layer electrostatic self-assembly technique // *J. Phys. Conf. Ser.* 2009. Vol. 178. No. 1. P. 012046.
62. Goicoechea J., Zamarreño C.R., Matias I.R., Arregui F.J. Optical fiber pH sensors based on layer-by-layer electrostatic selfassembled neutral red // *Sensors Actuat. Chem.* 2008. Vol. 132. No. 1. P. 305–311.
63. Zamarreño C.R., Bravo J., Goicoechea J., Matias I.R., Arregui F.J. Response time enhancement of pH sensing films by means of hydrophilic nanostructured coatings // *Sensors Actuat. Chem.* 2007. Vol. 128. No. 1. P. 138–144.

64. Rayss J., Sudolski G. Ion adsorption in the porous sol–gel silica layer in the fibre optic pH sensor // *Sensors Actuat. B. Chem.* 2002. Vol. 87 (3). P. 397–405.
65. Gui Z., Qian J., Yin M., An Q., Gu B., Zhang A. A novel fast response fiber-optic pH sensor based on nanoporous self-assembled multilayer films // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20. P. 7754–7760.
66. Zamarreño C.R., Goicoechea J., Matias I.R., Arregui F.J. Amplitude interference immune pH sensing devices based on white light interferometry // in *Proc. Polymer-Based Smart Mater.-Process., Properties Appl.*, Boston. MA. 2009. P. 121–125.
67. Corres J.M., Del Villar I., Matias I.R., Arregui F.J. Fiberoptic pH-sensors in long-period fiber gratings using electrostatic selfassembly // *Opt. Lett.* 2007. Vol. 32. No. 1. P. 29–31.
68. Corres J.M., Matias I.R., del Villar I., Arregui F.J. Design of pH sensors in long-period fiber gratings using polymeric nanocoatings // *IEEE Sensors J.* 2007. Vol. 7. No. 3. P. 455–463.
69. Gu B., Yin M., Zhang A.P., Qian J., He S. Low-cost highperformance fiber-optic pH sensor based on thin-core fiber modal interferometer // *Opt. Exp.* 2009. Vol. 17. No. 25. P. 22296–22302.
70. Zamarreño C.R., Hernaez M., Del Villar I., Matias I.R., Arregui F.J. Tunable humidity sensor based on ITO-coated optical fiber // *Sensors Actuat. B. Chem.* 2010. Vol. 146. No. 1. P. 414–417.
71. Bravo J., Goicoechea J., Corres J.M., Arregui F.J., Matias I.R. Encapsulated quantum dot nanofilms inside hollow core optical fibers for temperature measurement // *IEEE Sensors J.* 2008. Vol. 8. No. 7. P. 1368–1374.
72. Matias I.R., Arregui F.J., Corres J.M., Bravo J. Evanescent field fiber-optic sensors for humidity monitoring based on nanocoatings // *IEEE Sensors J.* 2007. Vol. 7. No. 1. P. 89–95.
73. Manzillo P.F. Pilla P., Campopiano S., Borriello A., Giordano M., Cusano A. Self-assembling and coordination of water nanolayers on polymeric coated long period gratings as promising tool for cation detection // in *Proc. 4th Eur. Workshop Opt. Fibre Sensors*. Porto, Portugal. 2010. P. 76531Y.

74. Kalvoda L., Aubrecht J., Klepáček R., Lukášová P. Sensing applications of U-optrodes // in Proc. 4th Eur. Workshop Opt. Fibre Sensors. Porto, Portugal. 2010. P. 765329-1–765329-4.
75. Kodaira S., Korposh S., Lee S., Batty W.J., James S.W., Tatam R.P. Fabrication of highly efficient fibre-optic gas sensors using SiO₂/polymer nanoporous thin films // in Proc. 3rd Int. Conf. Sensing Technol. Tainan. 2008. P. 481–485.
76. Elosua C., Matias I.R., Bariain C., Arregui F.J. Volatile organic compound optical fiber sensors: A review // Sensors. 2006. Vol. 6. No. 11. P. 1440–1465.
77. Elosua C., Matias I.R., Bariain C., Arregui F.J. Development of an in-fiber nanocavity toward detection of volatile organic gases // Sensors. 2006. Vol. 6. No. 6. P. 578–592.
78. Пиденко С.А. Физико-химические основы модифицирования микроструктурных оптических волноводов как элементов биосенсоров // диссертация кандидата Химических наук: 02.00.04. / Пиденко Сергей Анатольевич. [Место защиты: ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»]. Саратов. 2018. 132 с.
79. Sigma-Aldrich. [Electronic resource]. 2013. URL: <http://sigmaaldrich.com/russian-federation.html>.
80. Герман С.В. In vitro и in vivo визуализация гидрозолей магнетита, магнитолипосом и магнитных микрокапсул методом магнитно-резонансной томографии // диссертация канд. физ-мат наук: 03.01.02. / Герман Сергей Викторович. [Место защиты: Сарат. гос. ун-т им. Н.Г. Чернышевского]. Саратов. 2016. 115 с.
81. German S.V., Inozemtseva O.A., Markin A.V., Metvalli Kh., Khomutovb G.B., Gorin D.A. Synthesis of magnetite hydrosols in inert atmosphere // Colloid Journal. 2013. Vol. 75. No. 4. P. 483–486.
82. Герман С.В., Иноземцева О.А., Наволокин Н.А., Пудовкина Е.Е., Зуев В.В., Волкова Е.К., Бучарская А.Б., Плескова С.Н., Маслякова Г.Н., Горин Д.А. Синтез гидрозолей магнетита и оценка их воздействия на живые системы на клеточном и тканевом уровнях при использовании МРТ и

морфологических методов исследования // Российские нанотехнологии. 2013. Том 8. № 7-8. Стр. 128-133.

83. Sjogren C.E., Briley-Saebo K., Hanson M., Johansson C. Magnetic Resonance // *Med* 1994. Vol. 31. P. 268.

84. Raevskaya A.E., Lesnyak V., Haubold D., Dzhagan V.M., Stroyuk O.L., Gaponik N., Zahn D.R.T., Eychmueller A. A fine size selection of brightly luminescent water-soluble Ag-In-S and Ag-In-S/ZnS quantum dots // *The J. of Phys. Chem.* 2017. Vol. 121. No. 16. P 9032-9042.

85. Малинин А.В. Влияние показателя преломления, коэффициентов поглощения и рассеяния сред на оптические свойства полых микроструктурных волноводов // диссертация кандидата физ.-мат. наук: 01.04.21, 03.01.02 / Малинин Антон Владимирович. [Место защиты: Саратов. гос. ун-т им. Н.Г. Чернышевского]. Саратов, 2013. 141 с.

86. Bertrand P., Jonas A., Laschewsky A., Legras R. Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. Vol. 21. P. 319–348.

87. Delcorte A., Bertrand P., Wischerhoff E., Laschewsky A. Adsorption of polyelectrolyte multilayers on polymer surfaces // *Langmuir.* 1997. Vol. 13. P. 5125–5136.

88. Sukhorukov G.B., Donath E., Lichtenfeld H., Knippel E., Knippel M., Budde A., Mõhwald H. Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolytes on colloidal particles // *Colloids Surf.* 1998. Vol. A 137. P. 253–266.

89. Климов Б.Н., Штыков С.Н., Горин Д.А., Иноземцева О.А., Глуховской Е.Г., Яценюк А.М., Колесникова Т.А. Физико-химия наноструктурированных материалов // Учебное пособие. Саратов. 2009.

90. Arys X., Jonas A. M., Laguitton B., Legras R., Laschewsky A., Wischerhoff E. Structural studies on thin organic coatings built by repeated adsorption of polyelectrolytes // *Prog. Org. Coat.* 1998. Vol. 34. P. 108–118.

91. Fahrhat T., Yassin G., Dubas S. T., Schlenoff J. B. Water and ion pairing in polyelectrolyte multilayers // *Langmuir.* 1999. Vol. 15. P. 6621–6623.

92. Decher G., Lvov Y., Schmitt J. Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films // *Thin Solid Films*. 1994. Vol. 244. P. 772–777.
93. Decher G., Lehr B., Lowack K., Lvov Y., Schmitt J. New nanocomposite films for biosensors: layer-by-layer adsorbed films of polyelectrolytes, proteins or DNA // *Biosensors and Bioelectronics*. 1994. Vol. 9. P. 677–684.
94. Lvov Y., Decher G., Mõhwald H. Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine) // *Langmuir*. 1993. Vol. 9. P. 481–486.
95. Arys X., Jonas A.M., Laschewsky A., Legras R. Supramolecular polyelectrolyte assemblies // in: *Supramolecular Polymers*. A. Ciferri, Ed., Marcel Dekker. New York. 2000. P. 505–564.
96. Yoo D., Shiratori S.S., Rubner M.F. Controlling bilayer composition and surface wettability of sequentially adsorbed multilayers of weak polyelectrolytes // *Macromolecules*. 1998. Vol. 31. P. 4309–4318.
97. Климов Б.Н., Михайлов А.И., Глуховской Е.Г., Горин Д.А., Ященко А.М., Невешкин А.А., Портнов С.А. Молекулярная электроника и технология // *Нанотехника*. 2007. № 1 (9). С. 20-26.
98. Портнов С.А., Ященко А.М., Губский А.С., Горин Д.А., Невешкин А.А., Климов Б.Н., Нефедов А.А., Ломова М.В. Автоматизированная установка для получения наноразмерных покрытий методом полиионной сборки // *Приборы и техника эксперимента*. 2006. № 6. С. 115-121.
99. Ященко А.М. Формирование наноразмерных покрытий методами полиионной сборки и Ленгмюра-Блоджетт и исследование их электрофизических свойств // Дис. канд. физ-мат наук : 05.27.01. Саратов. 2007. 118 с. РГБ ОД, 61:07-1/837.
100. Litchinitser N.M., Abeeluck A.K., Headley C., Eggleton B.J. Antiresonant reflecting photonic crystal optical waveguides // *Optics letters*. 2002. Vol. 27. No. 18. P. 1592-1594.
101. **Kochergin T.P.**, Skibina Y.S., Gorin D.A., Goryacheva I.Y. Polymer coating on the inner surface of a microstructured hollow core waveguides //

Saratov Fall Meeting 2019: Optical and Nano-Technologies for Biology and Medicine. International Society for Optics and Photonics. 2020. Vol. 11457. P. 114571D.

102. Grzelczak M., Vermant J., Furst E.M., Liz-Marzán L.M. Directed self-assembly of nanoparticles // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. No. 7. P. 3591–3605.

103. Balazs A.C., Emrick T., Russel T.P. Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet // *Science*. 2006. Vol. 314. P. 1107–1110.

104. Si K.J., Chen Y., Shi Q., Cheng W. Nanoparticle superlattices: the roles of soft ligands // *Adv. Sci*. 2018. Vol. 5. P. 1700179.

105. Imai S., Hirai Y., Nagao C., Sawamoto M., Terashima T. Programmed self-assembly systems of amphiphilic random copolymers into size-controlled and thermoresponsive micelles in water // *Macromolecules*. 2018. Vol. 51. No. 2. P. 398–409.

106. Shahrousvand M., Hoseinian M.S., Ghollasi M., Karbalaieimahdi A., Salimi A., Tabar F.A. Flexible magnetic polyurethane/Fe₂O₃ nanoparticles as organic-norganic nanocomposites for biomedical applications: properties and cell behavior // *Mater. Sci. Eng*. 2017. Vol. 74. P. 556–567.

107. O’Neal J.T., Bolen M.J., Dai E.Y., Lutkenhaus J.L. Hydrogen-bonded polymer nanocomposites containing discrete layers of gold nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci*. 2017. Vol. 485. P. 260–268.

108. Toulemon D., Rastei D.M.V., Schmool D., Garitaonandia J.S., Lezama L., Cattoën X., Bégin-Colin S., Pichon B.P. Enhanced collective magnetic properties induced by the controlled assembly of iron oxide nanoparticles in chains // *Adv. Funct. Mater*. 2016. Vol. 26. P. 2454–2462.

109. Alivisatos A.P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots // *Science*. 1996. Vol. 271. P. 933–937.

110. Soler M.A.G., Paterno L.G., Morais P.C. Layer-by-layer assembly of magnetic nanostructures // *J. Nanofluids*. 2012. Vol. 1. P. 101–119.

111. Leite F.L., Paterno L.G., Borato C.E., Herrmann P.S.P., Oliveira O.N., Mattoso L.H.C. Study on the adsorption of poly(O-ethoxyaniline) nanostructured films using atomic force microscopy // *Polymer*. 2005. Vol. 46. P. 12503–12510.

112. Soler M.A.G., Paterno L.G. Magnetic Nanoparticles // Nanostructures. Elsevier. 2017. P. 147–186.
113. Philip J., Shima P.D., Raj B. Nanofluid with tunable thermal properties // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. P. 043108.
114. Bedanta S., Kleemann W.J. Superparamagnetism // J. Phys. D Appl. Phys. 2009. Vol. 42. P. 013001.
115. Singh R. Unexpected magnetism in nanomaterials // J. Magn. Magn. Mater. 2013. Vol. 346. P. 58–73.
116. Philip J., Laskar J.M. Optical properties and applications of ferrofluids—a review // J. Nanofluids. 2012. Vol. 1. P. 3–20.
117. Bagheri S., Julkapli N.M. Modified iron oxide nanomaterials: functionalization and application // Magn. Magn. Mater. 2016. Vol. 416. P. 117–133.
118. Magnani M., Galluzzi L., Bruce I.J. The use of magnetic nanoparticles in the development of new molecular detection systems // J. Nanosc. Nanotech. 2006. Vol. 6. P. 1–10.
119. Dalpozzo R. Magnetic nanoparticle supports for asymmetric catalysts // Green Chem. 2015. Vol. 17. P. 3671–3686.
120. Marinică O., Susan-Resiga D., Bălănean F., Vizman D., Socoliuc V., Vékás L. Nanomicrocomposite magnetic fluids: magnetic and magnetorheological evaluation for rotating seal and vibration damper applications // J. Magn. Magn. Mater. 2016. Vol. 406. P. 134–143.
121. Ross C.A. Patterned magnetic recording media // Annu. Rev. Mater. Sci. 2001. Vol. 31. P. 203–235.
122. Sun Z., Du J., Yan L., Chen S., Yang Z., Jing C. Multifunctional Fe₃O₄@SiO₂-Au satellite structured SERS probe for charge selective detection of food dyes // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8. P. 3056–3062.
123. Santos J.G., Souza J.R., Letti C.J., Soler M.A.G., Morais P.C., Pereira-da-Silva M.A., Paterno L.G. Iron oxide nanostructured electrodes for detection of copper(II) ions // Nanosci. Nanotechnol. 2014. Vol. 14. P. 6614–6623.

124. Alcantara G.B., Paterno L.G., Fonseca F.J., Pereira-da-Silva M.A., Morais P.C., Soler M.A.G., Layer-by-layer assembled cobalt ferrite nanoparticles for chemical sensing // *Nanofluids*. 2013. Vol. 2. P. 175–183.
125. Aroutiounian V.M., Arakelyan V.M., Shahnazaryan G.E., Aleksanyan M.S., Hernadi K., Nemeth Z., Berki P., Papa Z., Toth Z., Forro L. The ethanol sensors made from α -Fe₂O₃ decorated with multiwall carbon nanotubes // *Adv. Nano Res.* 2015. Vol. 3. P. 1–11.
126. Chen Y.P., Zou M., Qi C., Xie M.X., Wang D.N., Wang Y.F., Xue Q., Li J.F., Chen Y. Immunosensor based on magnetic relaxation switch and biotin-streptavidin system for the detection of kanamycin in milk // *Biosens. Bioelectron.* 2013. Vol. 39. P. 112–117.
127. Zarrin A., Sadighian S., Rostamizadeh K., Firuzi O., Hamidi M., Mohammadi S., Miri R. Design, preparation, and in vitro characterization of a trimodallytargeted nanomagnetic onco-theranostic system for cancer diagnosis and therapy // *Int. J. Pharm.* 2016. Vol. 500. P. 62–76.
128. Aadinath W., Ghosh T., Anandharamakrishnan C. Multimodal magnetic nanocarriers for cancer treatment: challenges and advancements // *Magn. Magn. Mater.* 2016. Vol. 401. No. 1. P. 1159–1172.
129. Shima P.D., Philip J., Raj B. Magnetically controllable nanofluid with tunable thermal conductivity and viscosity // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95. P. 133112.
130. Philip J., Mondain-Monval O., Calderon F.L., Bibette J. Colloidal force measurements in the presence of a polyelectrolyte // *Phys. D Appl. Phys.* 1997. Vol. 30. P. 2798–2803.
131. Mahendran V., Philip J. Non-enzymatic glucose detection using magnetic nanoemulsions // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 105. P. 123110.
132. Zaibudeen A.W., Philip J. Magnetic nanofluid based non-enzymatic sensor for urea detection // *Sens. Actuators*. 2018. Vol. 255. P. 720–728.
133. Zaibudeen A.W., Philip J. Thermally tunable grating using thermo-responsive magnetic fluid // *Opt. Mater.* 2017. Vol. 66. P. 117–121.

134. Alcantara G.B., Paterno L.G., Fonseca F.J., Pereira-da-Silva M.A., Morais P.C., Soler M.A.G. Dielectric properties of cobalt ferrite nanoparticles in ultrathin nanocomposite films // PCCP. 2013. Vol. 15. P. 19853–19861.
135. Paterno L.G., Soler M.A.G., Fonseca F.J., Sinnecker J.P., Sinnecker E.H.C.P., Lima E.C.D., Novak M.A., Morais P.C. Layer-by-layer assembly of bifunctional nanofilms: surface-functionalized maghemite hosted in polyaniline // J. Phys. Chem. 2009. Vol. 113. P. 5087–5095.
136. Paterno L.G., Sinnecker E.H.C.P., Soler M.A.G., Sinnecker J.P., Novak M.A., Morais P.C. Tuning of magnetic dipolar interactions of maghemite nanoparticles embedded in polyelectrolyte layer-by-layer films // J. Nanosci. Nanotechnol. 2012. Vol. 12. P. 6672–6678.
137. Soler M.A.G., Paterno L.G., Sinnecker J.P., Wen J.G., Sinnecker E.H.C.P., Neumann R.F., Bahiana M., Novak M.A., Morais P.C. Assembly of c - Fe_2O_3 /polyaniline nanofilms with tuned dipolar interaction // J. Nanoparticle Res. 2012. Vol. 14. P. 653–710.
138. Neumann R.F., Bahiana M., Paterno L.G., Soler M.A.G., Sinnecker J.P., Wen J.G., Morais P.C. Morphology and magnetism of multifunctional nanostructured γ - Fe_2O_3 films: simulation and experiments // J. Magn. Magn. Mater. 2013. Vol. 347. P. 26–32.
139. Mamedov A.A., Ostrander J., Aliev F., Kotov N.A. Stratified assemblies of magnetite nanoparticles and montmorillonite prepared by the layer-by-layer assembly // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 3941–3949.
140. Pichon B.P., Louet P., Felix O., Drillon M., Begin-Colin S., Decher G. Magnetotunable hybrid films of stratified iron oxide nanoparticles assembled by the lbl technique // Chem. Mater. 2011. Vol. 23. P. 3668–3675.
141. Shi W., Liang R., Xu S., Wang Y., Luo C., Darwish M., Smoukov S.K., Layer-by-layer self-assembly: toward magnetic films with tunable anisotropy // J. Phys. Chem. 2015. Vol. 119. P. 13215–13223.
142. Letti C.J., Costa K.A.G., Gross M.A., Paterno L.G., Pereira-da-Silva M.A., Morais P.C., Soler M.A.G. Synthesis, morphology and electrochemical applications of iron oxide based nanocomposites // Adv. Nano Res. 2017. Vol. 5. No. 3. P. 215–230.

143. Soler M.A.G., Lima E.C.D., Silva S.W., Melo T.F.O., Pimenta A.C.M., Sinnecker J.P., Azevedo R.B., Garg V.K., Oliveira A.C., Novak M.A., Morais P.C. Aging investigation of cobalt ferrite nanoparticles in low pH magnetic fluid // *Langmuir*. 2007. Vol. 23. P. 9611–9617.
144. Park J., Joo J., Kwon S.G., Jang Y., Hyeon T. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 4630–4660.
145. Blums E., Cebers A., Maiorov M.M. *Magnetic Fluids* // Walter de Gruyter. Berlin. 1985.
146. Begin-Colin S., Felder-Flesch D. *Functionalization of magnetic iron oxide nanoparticles* // CRC Press Taylor & Francis Group. Boca Raton. FL. 2012. P. 151–191.
147. Kang T., Li F., Baik S., Shao W., Ling D., Hyeon T. Surface design of magnetic nanoparticles for stimuli-responsive cancer imaging and therapy // *Biomaterials*. 2017. Vol. 136. P. 98–114.
148. Trahms L. *Biomedical applications of magnetic nanoparticles* // Colloidal magnetic fluids. Verlag. Berlin Weidelberg. 2010. P. 328–358.
149. Paterno L.G., Soler M.A.G., Sinnecker J.P., Sinnecker E.H.C.P., Bao S.N., Lima E.C.D., Novak M.A., Morais P.C. Magnetic Nanocomposites fabricated via layer by layer approach // *J. Nanosci. Nanotech.* 2010. Vol. 10. P. 2679–2685.
150. Letti C.J., Paterno L.G., Pereira-da-Silva M.A., Morais P.C., Soler M.A.G. The role of polymer films on the oxidation of magnetite nanoparticles // *Solid State Chem.* 2017. Vol. 246. P. 57–64.
151. Alcantara G.B., Paterno L.G., Fonseca F.J., Morais P.C., Soler M.A.G. Morphology of cobalt ferrite nanoparticle-polyelectrolyte multilayered nanocomposites // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. Vol. 323. P. 1372–1377.
152. Kim H.S., Sohn B.H., Lee W., Lee J.K., Choi S.J., Kwon S.J., Multifunctional layer-by-layer self-assembly of conducting polymers and magnetic nanoparticles // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 419. P. 173–177.
153. Noskov R.E., Zanishevskaya A.A., Shuvalov A.A., German S.V., Inozemtseva O.A., **Kochergin T.P.**, Lazareva E.N., Tuchin V.V., Ginzburg P., Skibina J.S., Gorin D.A. Enabling magnetic resonance imaging of hollow-core

microstructured optical fibers via nanocomposite coating // *Opt. Express*. 2019. Vol. 7. No. 27. P. 9868-9878.

154. Weichselbaumer S., Zens M., Zollitsch C.W., Brandt M.S., Rotter S., Gross R., Huebl H. Echo trains in pulsed electron spin resonance of a strongly coupled spin ensemble // *Phys. Rev. Lett.* 2020. Vol. 125. P. 137701-137707.

155. Debnath K., Dold G., Morton J.L., Mølmer K. Self-stimulated pulse echo trains from inhomogeneously broadened spin ensembles // *Phys. Rev. Letters*. 2020. Vol. 125. P. 137702-137706.

156. Hargreaves B.A. Rapid gradient-echo imaging // *Magnetic Resonance Imaging*. 2012. Vol. 36. P. 1300–1313.

157. Chavhan G.B., Babyn P.S., Thomas B., Shroff M.M., Haacke E.M. Principles, techniques, and applications of T2*- based MR imaging and its special applications // *Radio Graphics*. 2009. Vol. 29. P. 1433–1449.

158. Аганов А. В. Введение в магнитно–резонансную томографию // Казань. 2014. С. 64.

159. Janke E.M., Williams N., She C., Zherebetsky D., Hudson M., Wang L., Gosztola D.J., Schaller R.D., Lee B., Sun C., Engel G.S., Talapin D.V. The origin of broad emission spectra in InP quantum dots: contributions from structural and electronic disorder // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. P. 1-34.