

На правах рукописи



Кочергин Тарас Павлович

**Модификация микроструктурированного стекла
нанокомпозитными покрытиями
с заданными физико-химическими свойствами**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Саратов – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Научный
руководитель: доктор химических наук, профессор
Горячева Ирина Юрьевна

Официальные
оппоненты: **Букреева Татьяна Владимировна,**
доктор химических наук, доцент, заведующая
лабораторией биоорганических структур
Федерального государственного учреждения
«Федеральный научно-исследовательский центр
«Кристаллография и фотоника» Российской
академии наук»

Яшкин Сергей Николаевич,
доктор химических наук, доцент кафедры
аналитической и физической химии
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Самарский государственный
технический университет»

Ведущая
организация: **ФГБОУ ВО «Саратовский государственный
технический университет имени Ю.А.
Гагарина»**

Защита состоится 9 февраля 2023 года в 14 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.392.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83, корп. 1, Институт химии СГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени В. А. Артисевич ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» (410601, ул. Университетская, 42) и на сайте: <https://www.sgu.ru/research/dissertation-council/24-2-392-03/kandidatskaya-dissertaciya-kochergina-tarasa>

Автореферат разослан «___» _____ 20__ года

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.392.03,

доктор химических наук, доцент



Русанова Т.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 полистиролсульфата 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) $AgInS_2/ZnS$ различного цвета свечения, изучение влияния МСВ-ПС на трансформацию детектируемого сигнала КТ.

Научная новизна исследования состоит в следующем:

- 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 автор выносит:

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

2. 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;

3. 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.

Личный вклад соискателя 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.

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

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.

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).

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.

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).

Основное содержание работы:

Во **Введении** обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы основные цели и задачи, описана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** представлен критический анализ литературных данных, описывающий последние достижения в области применения МСВ в качестве перспективных элементов оптических сенсоров. Подробно рассмотрены типы МСВ, различные варианты их использования в качестве зондов и чувствительных элементов сенсорных систем, а так же методы наносборки, применяемые для разработки сенсоров на основе МСВ с наноструктурированными покрытиями.

В **Главе 2** приведены сведения об использованных реагентах и материалах для **экспериментальной части** научного исследования. Подробно описаны использованные МСВ-ПС, методики внесения полиэлектролитных слоев (рис 1), а так же композитов полиэлектролит/МНЧ и полиэлектролит/КТ в МСВ-ПС. Представлены методики синтеза МНЧ, КТ, а так же характеристики наночастиц и покрытий внутри МСВ-ПС.

Глава 3 посвящена формированию полимерных полиэлектролитных слоев на основе ПДДА/ПСС на внутренней поверхности МСВ-ПС. При нанесении покрытия варьировали следующие параметры: молекулярная масса ПДДА (низкая 100-200 кДа, средняя 200-350 кДа, высокая 400-500 кДа) и количество бислоев ПДДА/ПСС.

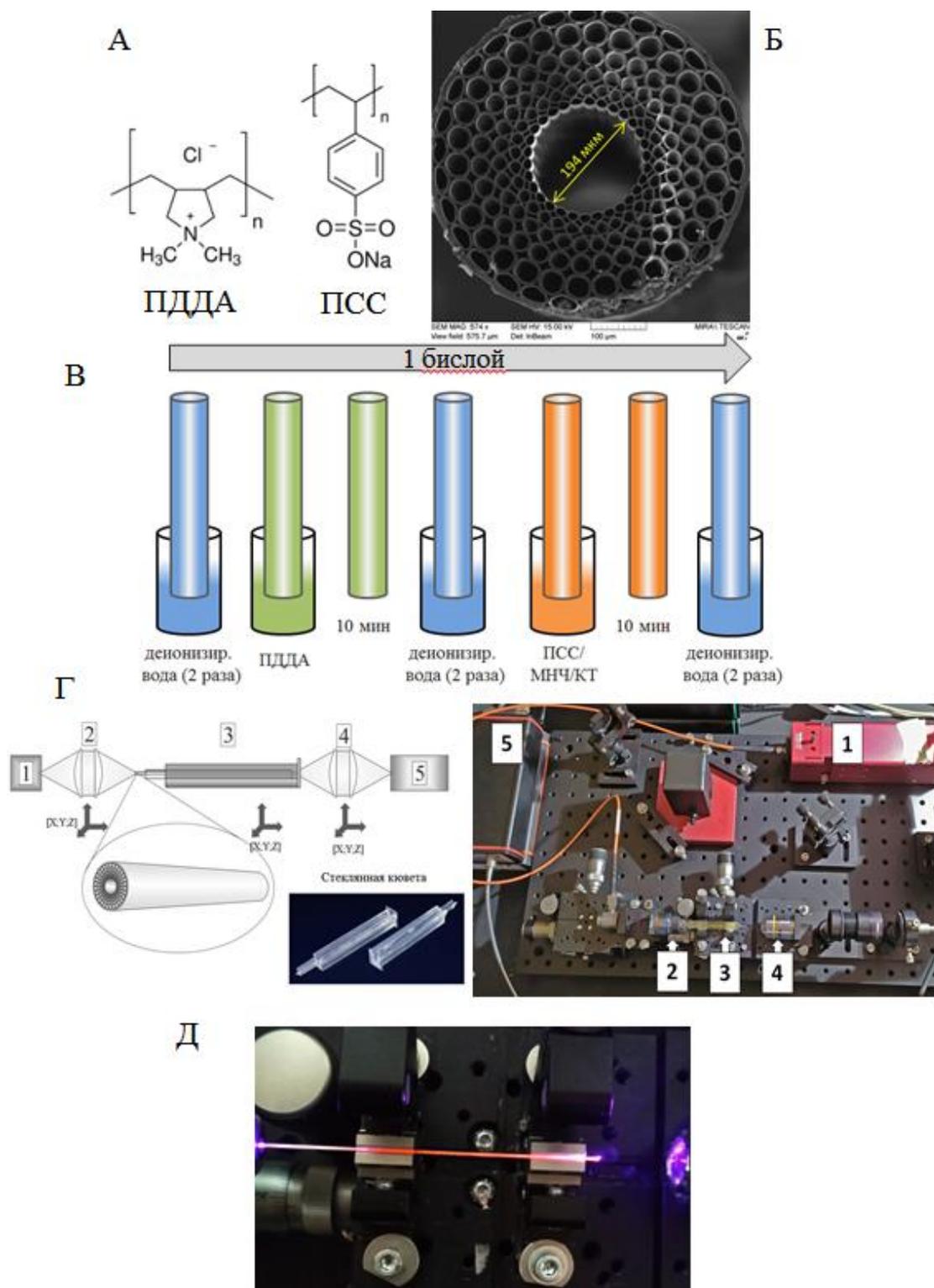


Рисунок 1. (А) – структурные формулы полиэлектролитов полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДДА) и полистиролсульфата натрия (ПСС); (Б) – изображение МСВ-ПС; (В) - схема нанесения одного бислоя ПДДА/ПСС, ПДДА/МНЧ или ПДДА/КТ; (Г) схема и фотография установки для регистрации спектров пропускания (1 – широкополосный 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); (Д) – фотография измерения флуоресценции оранжевых КТ в МСВ-ПС.

Перед тем, как приступить к исследованию свойств наносимых слоев, было изучено поведение ПДДА и ПСС в растворах, поскольку именно из растворов осуществляется перенесение молекул полиэлектролитов на поверхность. При этом важным являлось установление условий для предотвращения формирования крупных агрегатов, которые могут значительно исказить геометрию внутренних поверхностей МСВ-ПС при нанесении. Для создания постоянной ионной силы во всех исследованиях, описанных в диссертации, использовали 0,15 М NaCl. Зависимость дзета-потенциала молекул полиэлектролитов от концентрации ПСС и ПДДА с различной молекулярной массой приведена на рис. 2 IA. Как видно из данных рисунка, значение дзета-потенциала молекул 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 молекул ПДДА в условиях эксперимента. Дзета-потенциал ПСС имеет четко выраженный отрицательный характер (~ -20 мВ), что указывает на высокую степень диссоциации данного полиэлектролита. Для исследования смеси растворов полиэлектролитов ПДДА:ПСС (соотношение концентраций ПДДА/ПСС = 1:1 (мас.)) использовали концентрации в интервале от 0,05 до 0,2 мг/мл. Смеси более концентрированных растворов быстро становились мутными, происходило образование осадка. Влияние концентрации полиэлектролитов на гидродинамические размеры их молекул методом динамического рассеяния света исследовано посредством измерения сигнала обратно рассеянного света (рис. 2 IIА). Результаты показали, что при увеличении концентрации отдельно взятых полимеров существует тенденция к уменьшению размера молекул. Для смеси ПДДА/ПСС при увеличении концентрации происходит увеличение среднего размера комплексов полиэлектролитов (рис. 2 IIБ). Значение дзета-потенциала растворов, содержащих смесь полимеров, находится в интервале 17-22 мВ (рис. 2 IB). Данный эффект может быть связан с усилением протонирования ПДДА в смеси и его мольного избытка в растворе (мольное соотношение мономеров ~ 1,5:1).

Невозможность работы с раствором, содержащим два полиэлектролита в концентрации выше 0,2 мг/мл (формирование крупных агрегатов), вызвало необходимость использования поэтапного введения полиэлектролитов в МСВ-ПС; был выбран метод послойного нанесения (рис 1В). Анализ СЭМ изображений МСВ-ПС показал (рис. 3), что значимых отличий до и после нанесения слоев полиэлектролитов не наблюдается. Так же нанесение

полиэлектrolитного покрытия не отражается значимо на регистрируемой толщине внутренних стенок и полый сердцевины МСВ-ПС.

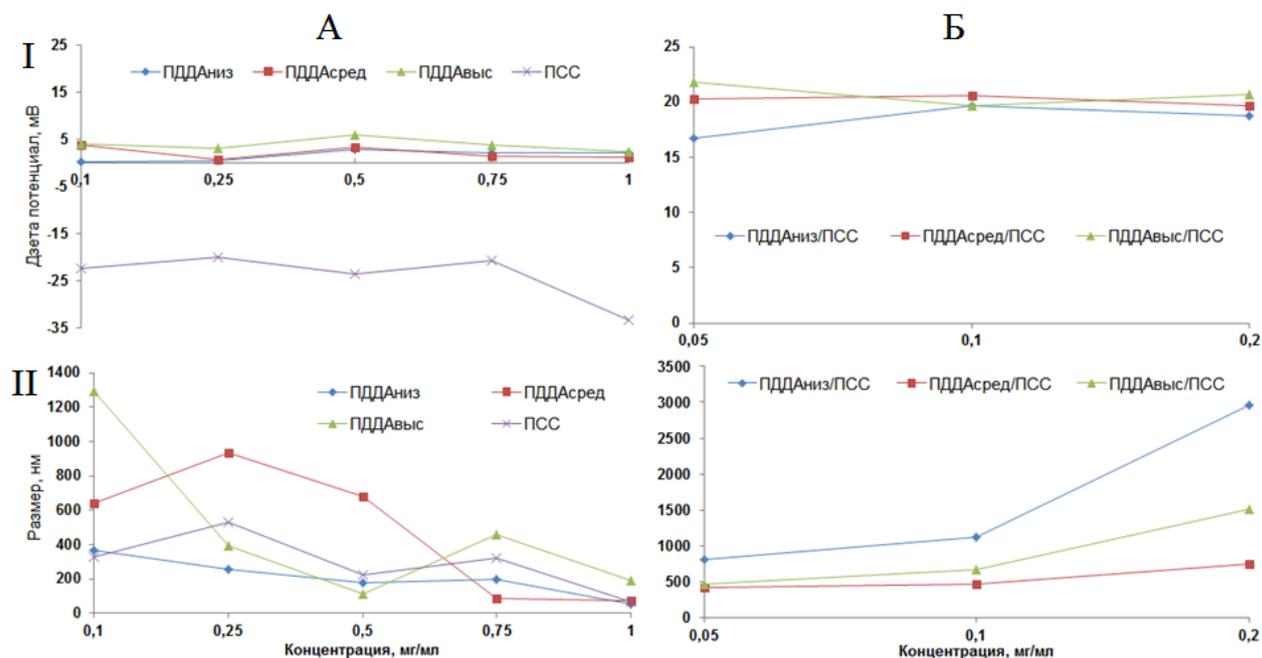


Рисунок 2. Зависимость дзета-потенциала (I) и гидродинамического диаметра молекул (II) полиэлектролитов и их комплексов от концентрации в растворах. (А) - растворы индивидуальных полиэлектролитов. (Б) - раствор смеси полиэлектролитов ПДДА/ПСС (1:1, мас.). Использовали ПДДА с различной молекулярной массой (низкая - 100-200 кДа, средняя - 200-350 кДа, высокая - 400-500 кДа)

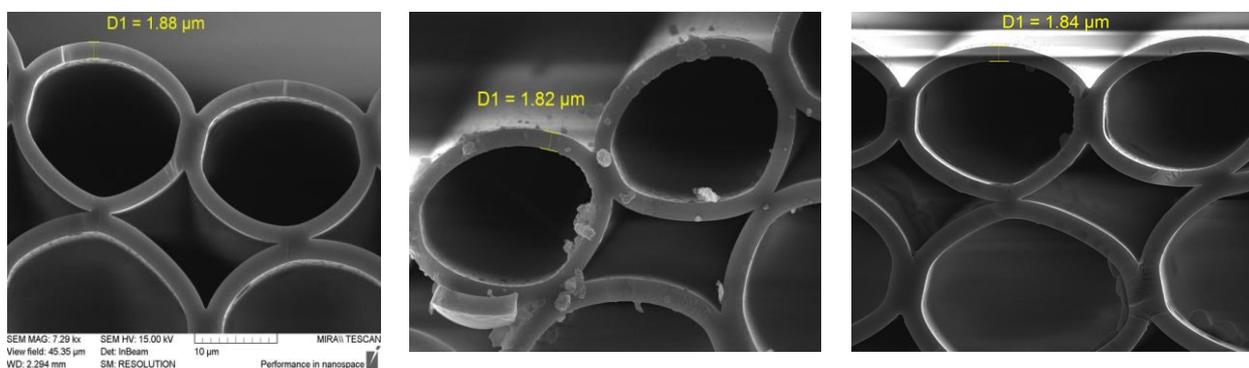


Рисунок 3. СЭМ изображения МСВ-ПС после нанесения, 1, 3 и 5 бислоев ПДДА/ПСС; Молекулярная масса ПДДА = 200-350 кДа

В качестве более чувствительного к изменениям свойств МСВ-ПС при модификации метода нами использована регистрация спектров пропускания МСВ-ПС. Спектр пропускания МСВ-ПС представляет собой суперпозицию фотонно-разрешенных и фотонно-запрещенных зон (рис. 4). Как видно из рисунка, при внесении полиэлектролитных бислоев наблюдаются сдвиги как всего спектра, так и его отдельных максимумов.

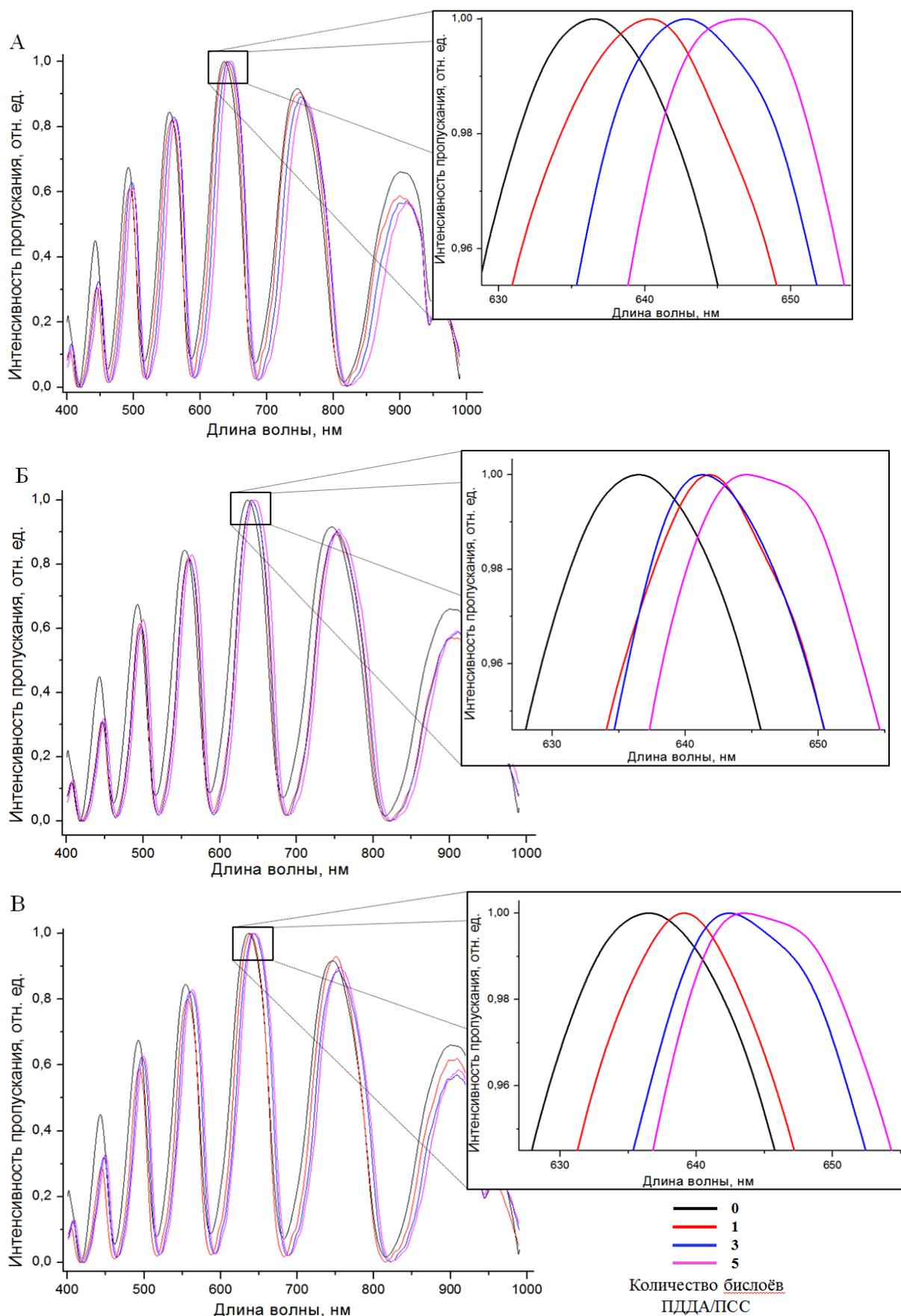


Рисунок 4. Спектры пропускания МСВ-ПС: исходного (черный) и с разным количеством блоко́в ПДДА/ПС (1 (красный), 3 (синий), 5 (розовый)) и разной молекулярной массой ПДДА: (А) - низкой, (Б) - средней, (В) - высокой. На рисунках справа приведены наиболее интенсивные полосы каждого из спектров.

На основе полученных спектральных данных построены зависимости положения трех максимумов пропускания модифицированных МСВ-ПС, рассчитан и приведен сдвиг максимума пропускания как функция количества нанокompозитных бислоев (рис. 5). Повышение числа бислоев (ПДДА/ПСС) от 1 до 5 приводит к линейному длинноволновому сдвигу спектра. При пяти бислоях максимальное смещение составляет 9 нм, относительно спектра исходного немодифицированного МСВ-ПС. Как видно из приведенных данных (угловой коэффициент линейной аппроксимации) внесение каждого бислоя приводит к длинноволновому сдвигу максимумов пропускания МСВ-ПС на 1,3 – 1,9 нм. Количественной зависимости положения максимума пропускания и сдвига полос пропускания от молекулярной массы ПДДА по полученным данным не выявлено. Из полученных данных можно предположить, что в случае внесения полиэлектролитных слоев в МСВ-ПС длинноволновый сдвиг полос пропускания происходит вследствие изменения показателя преломления на границе раздела стекло – полимерные слои.

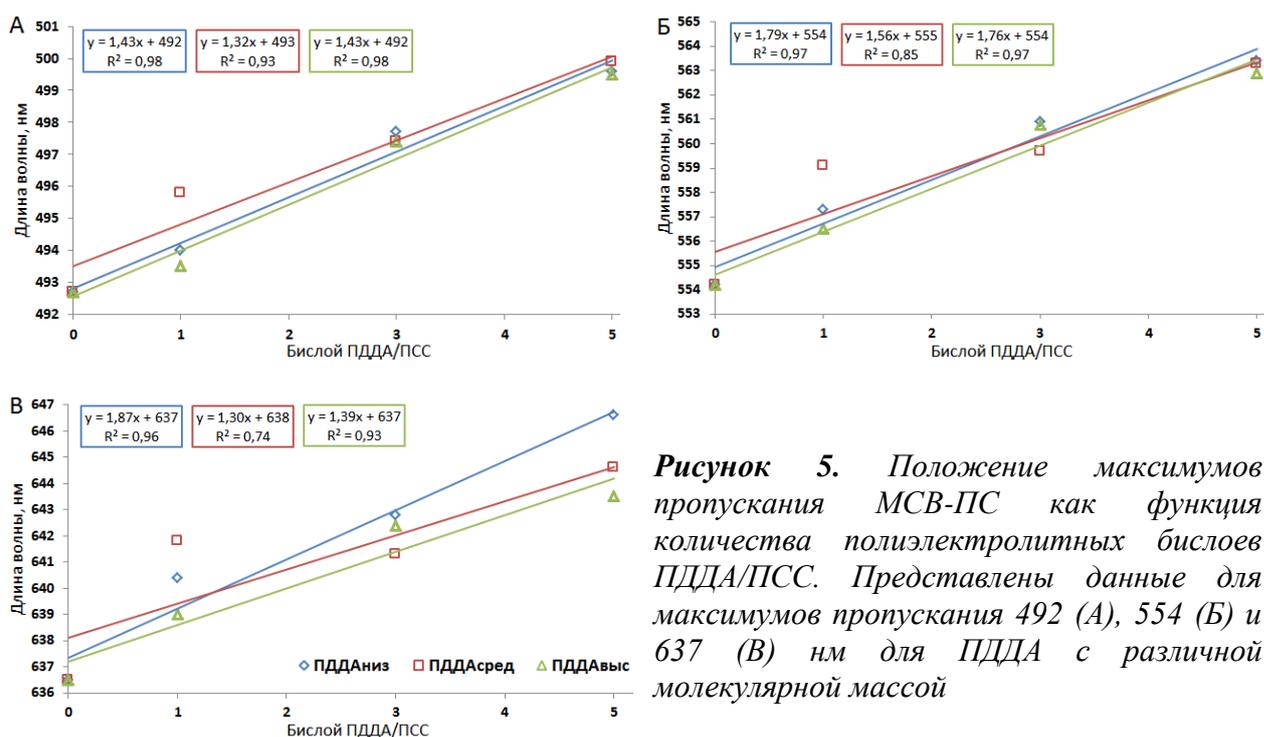


Рисунок 5. Положение максимумов пропускания МСВ-ПС как функция количества полиэлектролитных бислоев ПДДА/ПСС. Представлены данные для максимумов пропускания 492 (А), 554 (Б) и 637 (В) нм для ПДДА с различной молекулярной массой

Глава 4 посвящена модификации внутренней поверхности МСВ-ПС нанокompозитным покрытием ПДДА/МНЧ. Использовали МНЧ полученные химическим осаждением из смешанного раствора солей двух и трехвалентного железа. Дзета-потенциал полученных МНЧ составил -30 ± 2 мВ при рН 6.5, диаметр 12 ± 3 нм.

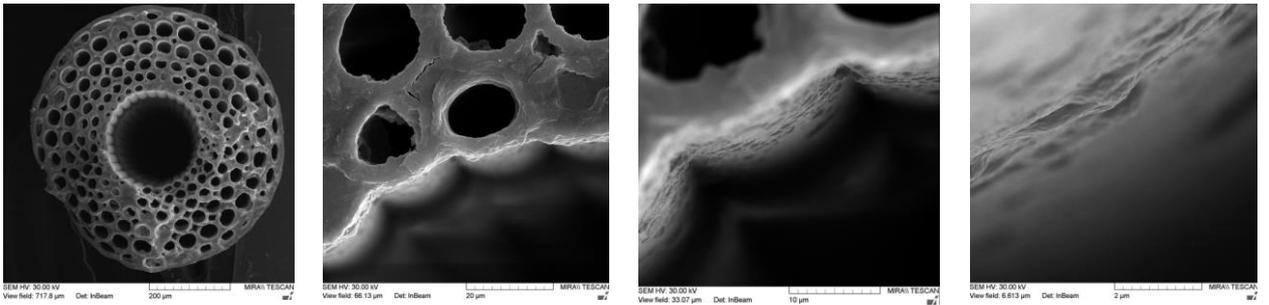
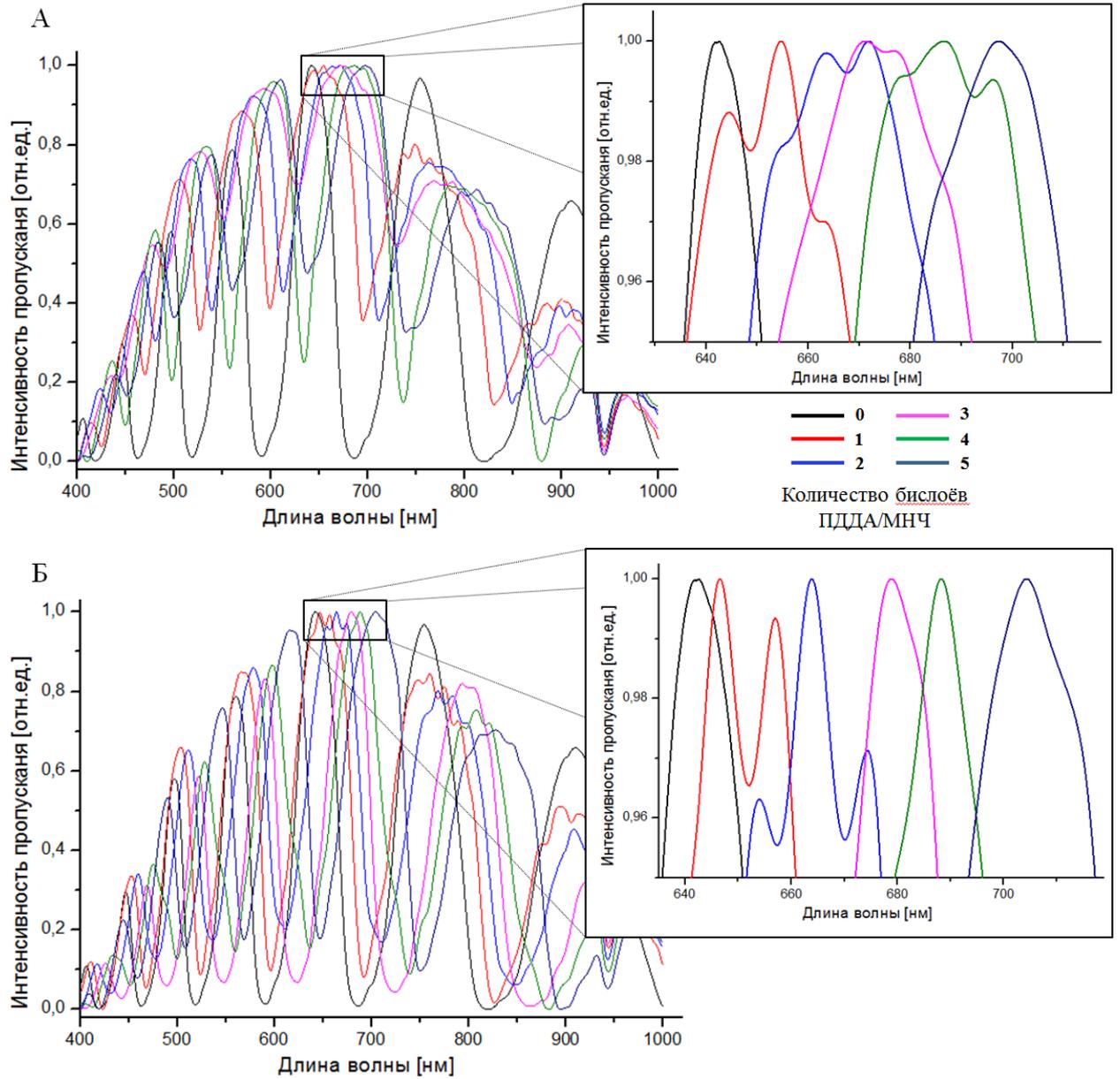


Рисунок 6. СЭМ изображения МСВ-ПС после внесения пяти бислоев ПДДА/МНЧ.



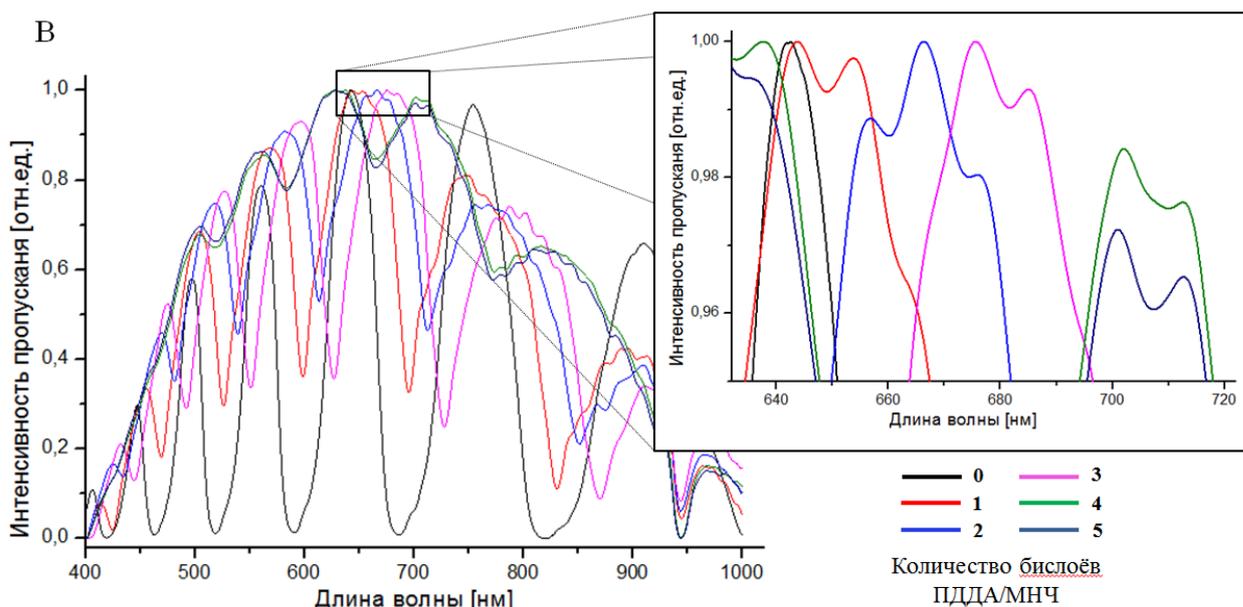


Рисунок 7. Спектры пропускания МСВ-ПС: исходного (черный) и с разным количеством бислоев ПДДА/МНЧ (1 (красный), 2 (синий), 3 (розовый), 4 (зеленый), 5 (фиолетовый)) и разной молекулярной массой полимера: (А) - низкой, (Б) - средней, (В) – высокой.

При нанесении бислоев ПДДА/МНЧ, в отличие от рассмотренного ранее нанесения полиэлектролитных слоев ПДДА/ПСС) изображения СЭМ позволяют наглядно отследить формирование слоя на поверхности МСВ-ПС и увеличение его толщины с ростом количества бислоев. Для примера на рис. 6 представлены СЭМ изображения МСВ-ПС после внесения пяти бислоев ПДДА/МНЧ. С увеличением количества бислоев ПДДА/МНЧ на внутренней поверхности МСВ-ПС так же происходит закономерное смещение спектра пропускания в длинноволновую область (рис. 7). Это может быть связано как с изменением показателя преломления, так и с изменением структуры МСВ-ПС (снижение диаметра внутреннего дефекта и изменение геометрии стенок). На рис. 8 представлены результаты смещения одного из максимумов спектра пропускания МСВ-ПС от слоя к слою. Из рис. 8 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 исходного МСВ-ПС. В среднем на один бислою ПДДА/МНЧ приходится длинноволновый сдвиг 11-14 нм.

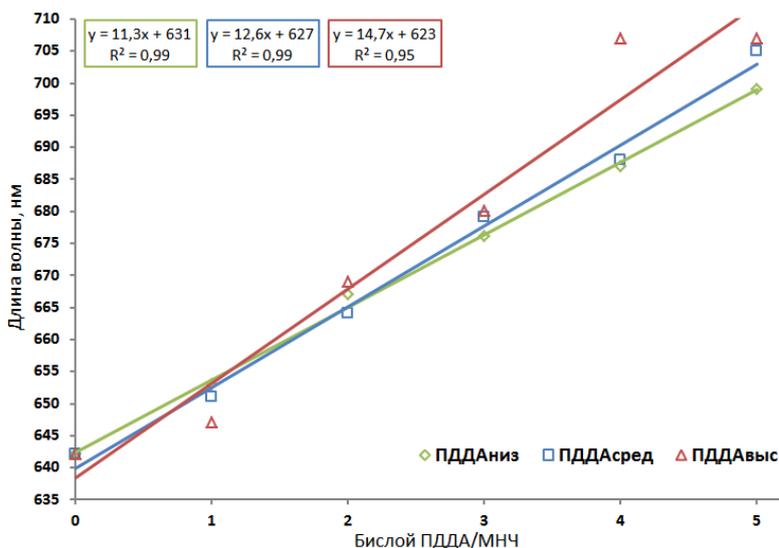


Рисунок 8. Сдвиг максимума пропускания как функция количества нанокomпозитных бислоев ПДДА/МНЧ с разной молекулярной массой (низкой, средней, высокой).

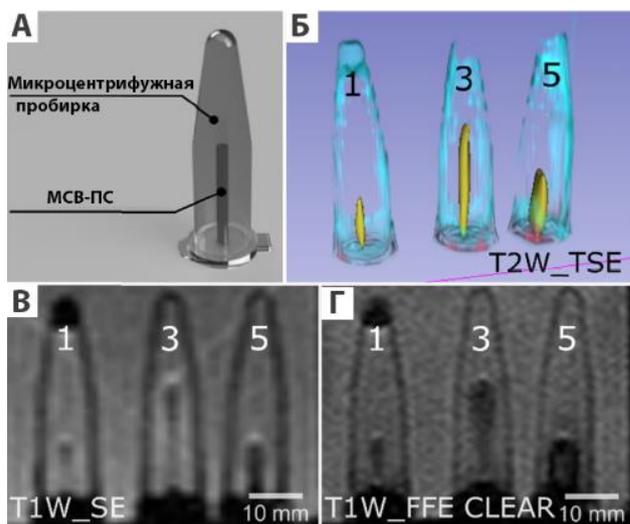


Рисунок 9. Магнитно-резонансное исследование МСВ-ПС, модифицированных ПДДА/МНЧ.

(А) МСВ-ПС в микроцентрифужной пробирке, заполненной водой.
 (Б) трехмерная реконструкция, полученная с помощью взвешенного по T2 (турбо-спин-эхо) МР сканирования.
 (В) T1-взвешенное (спин-эхо) МР-изображение в продольной плоскости.
 (Г) T1-взвешенное (быстрое полевое эхо) МР изображение в продольной плоскости.
 Цифры «1», «3» и «5» обозначают количество нанокomпозитных бислоев.

Для оценки заполнения МСВ-ПС магнитными наночастицами помимо метода сканирования электронным пучком и спектральных исследований использовали магнитно резонансную томографию. Увеличение количества вносимых бислоев ПДДА/МНЧ приводит к лучшему контрасту (сравнение образцов с 1, 3 и 5 бислоями на рисунке 9 (А) - (Г)). Тем не менее, покрытие пятью бислоями приводит к появлению артефактов в результате слишком сильного магнитного отклика. Это проявляется в увеличении толщины волокна при сканировании магнитного резонанса, тогда как физическая толщина для всех образцов одинакова. Также нанокomпозитное покрытие пятью и более бислоями характеризуется значительными оптическими потерями из-за увеличения поглощения нанокomпозитных бислоев. Таким образом, удалось успешно применить метод полиионной сборки для модификации МСВ-ПС магнитным композитом. Слишком большое (больше

пять в нашем случае) количество бислоев не только приводит к артефактам при сканировании МРТ, но также ухудшает оптическую передачу МСВ-ПС.

Глава 5 посвящена модификации внутренней поверхности МСВ-ПС фотолюминесцентным покрытием на основе полиэлектролита и полупроводниковых квантовых точек. В наших предыдущих исследованиях (главы 3 и 4) показано отсутствие значимых различий в свойствах растворов и покрытий, полученных при использовании ПДДА с различной молекулярной массой. В связи с этим для создания флуоресцентного покрытия внутри МСВ-ПС был выбран ПДДА со средней молекулярной массой (200-350 кДа). В составе флуоресцентного покрытия были использованы безкадмиевые КТ структуры $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$, люминесцирующие красным (625 нм), оранжевым (606 нм), желтым (570 нм) и зеленым (556 нм) цветом. КТ получали водным синтезом, после чего разделяли на соответствующие фракции путем последовательного осаждения. Спектры поглощения, возбуждения и испускания КТ приведены на рисунке 10, характеристики КТ суммированы в таблице.

Таблица. Значения длины волны максимума, квантового выхода и времени жизни флуоресценции, гидродинамического диаметра и дзета-потенциала фракций квантовых точек $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$

Номер фракции	Длины волны максимума флуоресценции, нм	Квантовый выход, %	Время жизни флуоресценции, нс	Диаметр, нм	Дзета-потенциал, мВ
1 красный	625	24	766	7,1	-41
2 оранжевый	606	34	639	5,6	-53
3 желтый	570	47	563	3,8	-59
4 зеленый	556	37	512	2,6	-61

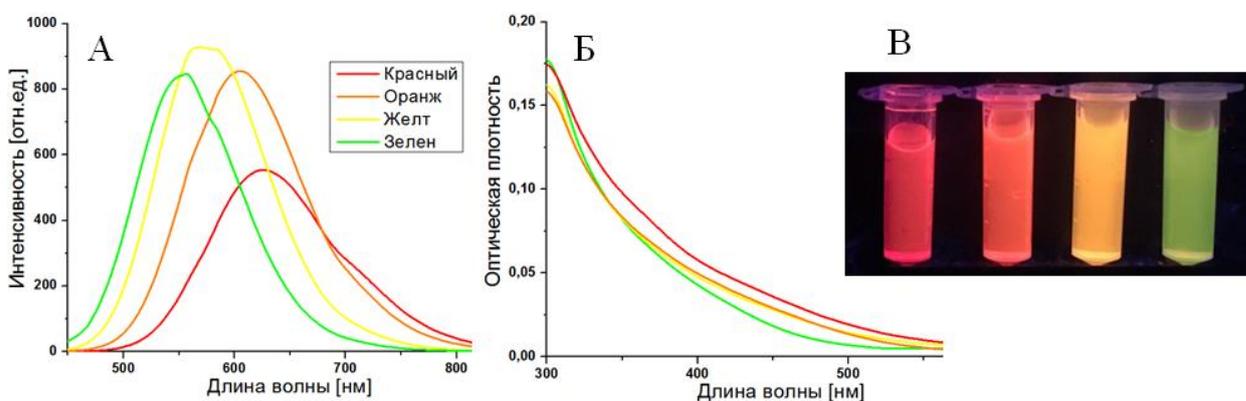
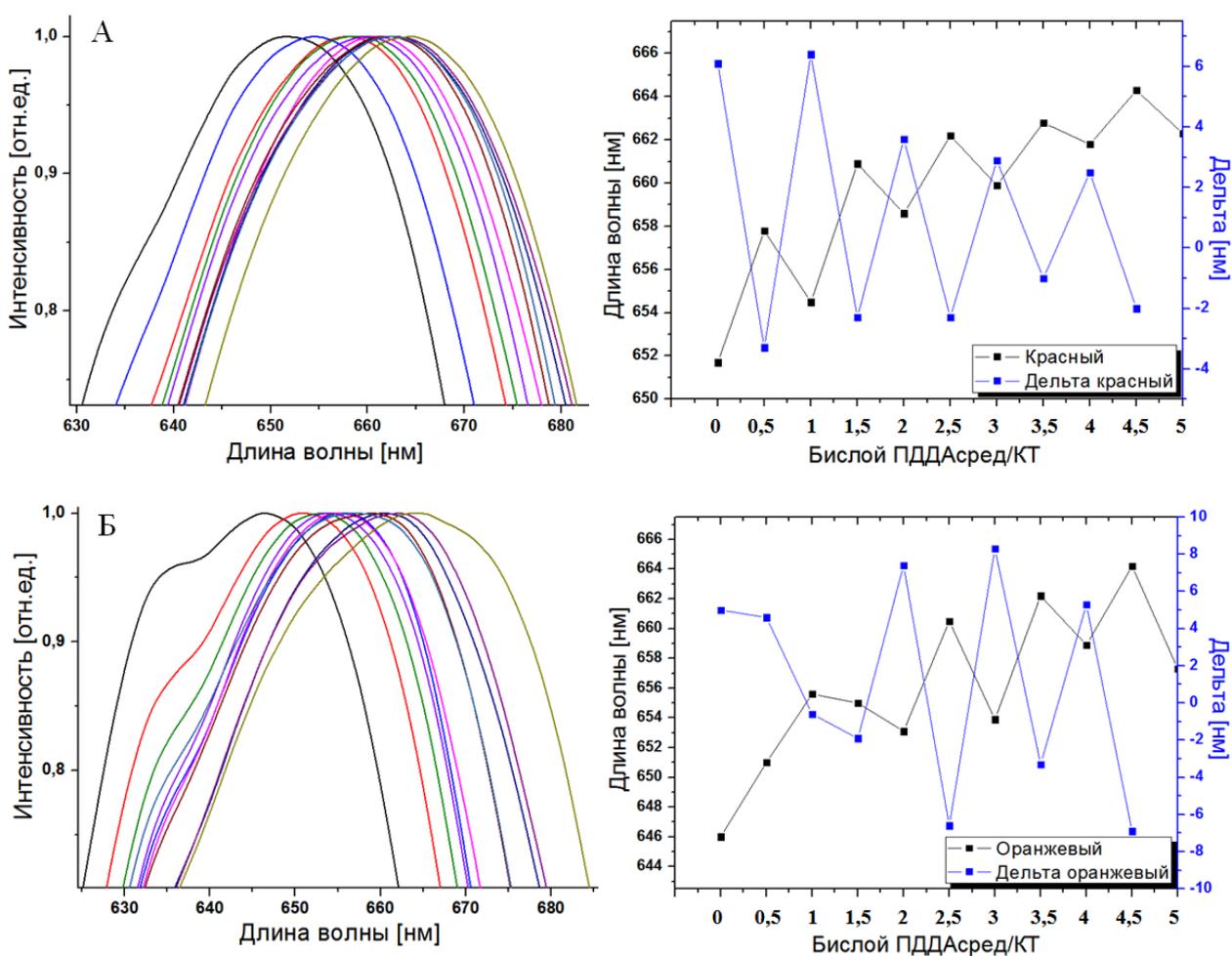


Рисунок 10. (А) Спектры флуоресценции КТ; (Б); Спектры поглощения КТ; (В) Фотография образцов КТ при УФ облучении Приведены данные для фракций 1 красный, 2 оранжевый, 3 желтый, 4 зеленый

На рисунке 11 представлено последовательное изменение полос пропускания МСВ-ПС при нанесении каждого отдельного слоя – ПДДА и КТ. Из представленных данных виден неоднородный характер изменения положения максимума полосы пропускания, который наиболее характерно выражен для КТ с красным и оранжевым цветом свечения. Сравнительное исследование пропускания после нанесения каждого слоя (т.е. было изучено два спектра, для каждого полного и неполного бислоя) позволило установить, что нанесение слоя КТ приводит к уменьшению длины волны максимума пропускания, при этом нанесения последующего слоя ПДДА – к ее увеличению. Данные эффекты могут быть связаны с двумя причинами. Первая – это снижение толщины (измерение геометрии) полимерного слоя при внесении КТ, вероятно как результат электростатического взаимодействия между КТ и молекулами полимера. Вторая – эффекты, связанные с оптическими свойствами полупроводниковых наночастиц, например влияние фонового сигнала люминесценции, при котором не наблюдается полного подавления оптического сигнала в минимумах пропускания МСВ-ПС.



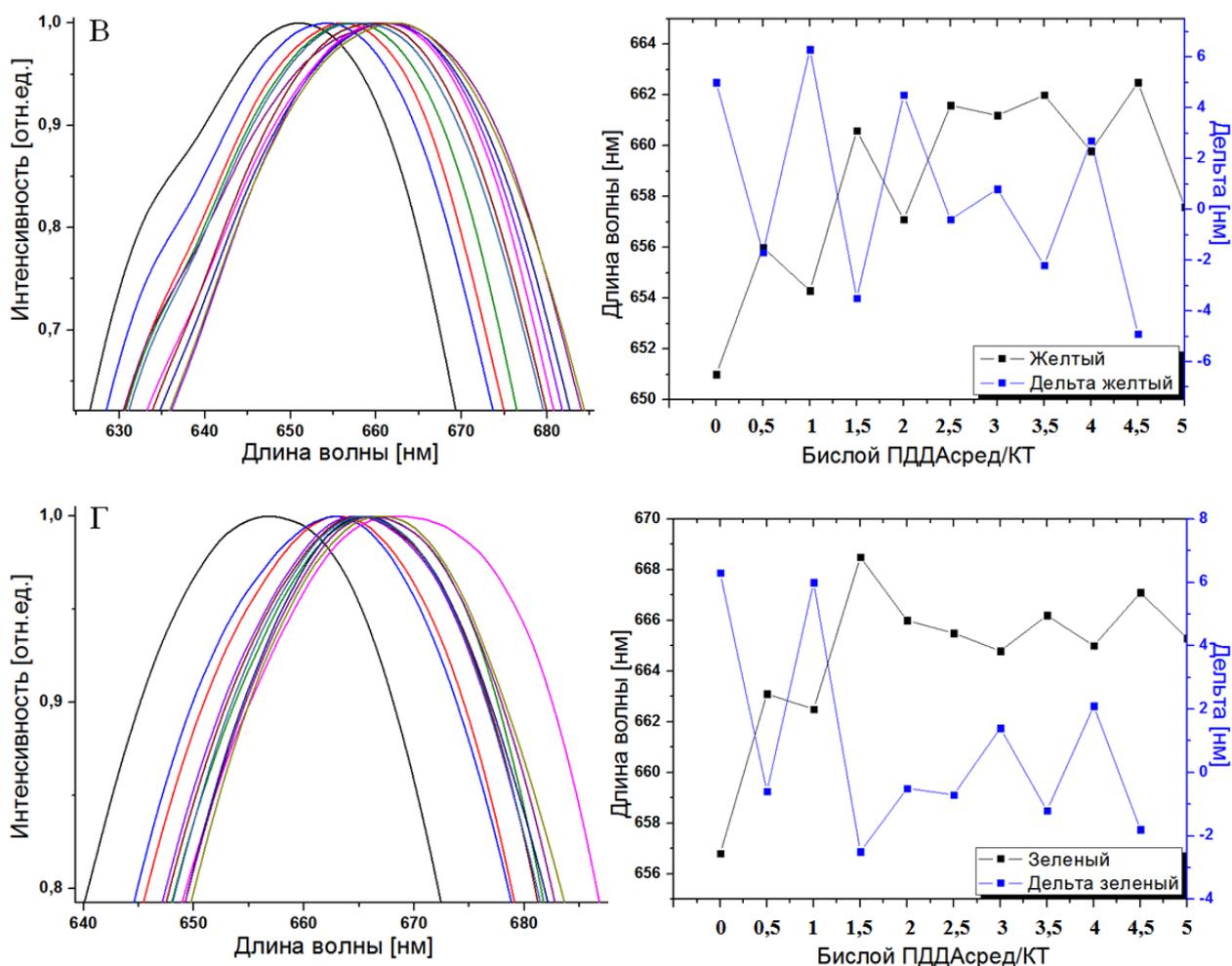


Рисунок 11. Смещения спектров пропускания МСВ-ПС, вызванные нанесением бислоев ПДДА/КТ на основе $AgInS_2/ZnS$ с разной флуоресценцией: красные (А), оранжевые (Б), желтые (В), зеленые (Г). Справа представлены тенденции смещения более подробно.

Для количественного изучения использовали зависимости длины волны пропускания максимума от числа завершенных бислоев (рис. 12). Из полученных данных видно, что по мере изменения цвета КТ (уменьшения длины волны максимума испускания) 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, излучающим 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. Полученная эмпирическая зависимость изменения углового коэффициента графиков зависимости максимум пропускания – количество бислоев ПДДА/КТ от длины волны максимума люминесценции КТ описывается уравнением $y = 0,01x - 4,59$; $R^2 = 0,93$.

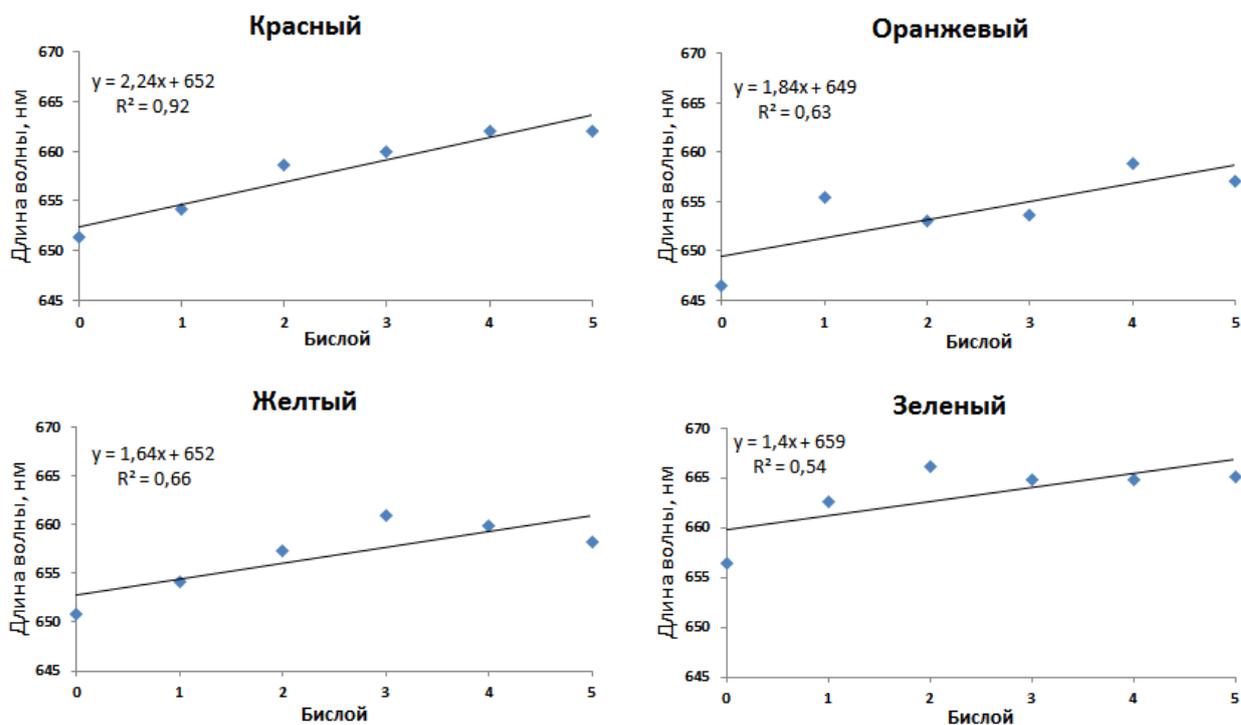
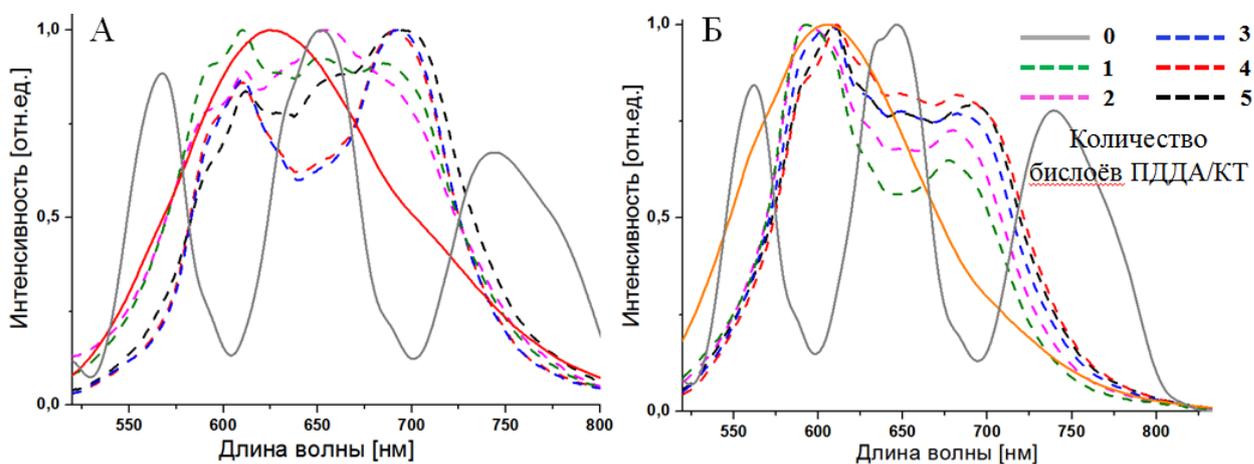


Рисунок 12. Зависимость изменения длины волны максимума пропускания от числа завершённых бислоёв ПДДА/КТ (на графиках отмечен цвет испускания КТ: красный, оранжевый, желтый, зеленый).

Наличие интенсивной флуоресценции КТ позволило наблюдать сигнал испускания непосредственно в волокне (рис. 13). Из спектров люминесценции четко видно, что пропускание МСВ-ПС оказывает существенное влияние на форму и положение спектров флуоресценции КТ. Испускание КТ красного цвета свечения (625 нм) распределяется по двум полосам пропускания МСВ-ПС. По мере уменьшения 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.



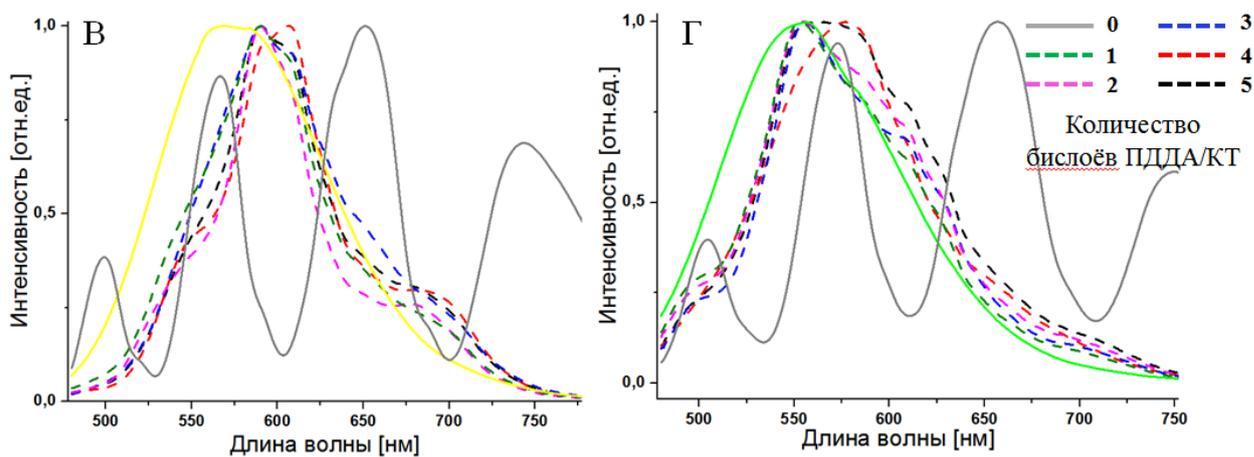


Рисунок 13. Спектры флуоресценции (прерывистые линии), регистрируемые в МСВ-ПС при внесении разного количества бислоев нанокompозита ПДДА/КТ (1 (зеленый), 2 (розовый), 3 (синий), 4 (красный), 5 (черный)) с цветами свечения: красный (А), оранжевый (Б), желтый (В), зеленый (Г). Серой непрерывной линией представлен спектр пропускания немодифицированного МСВ-ПС. Непрерывной линией соответствующего цвета представлен спектр флуоресценции КТ в растворе.

Сравнивая результаты четырех фракций КТ можно увидеть, что на всех графиках флуоресценции видно появление дополнительного пика в длинноволновой области спектра (рисунок 13) и расщепление максимума флуоресценции красных КТ (рисунок 13А) на два пика меньшей интенсивности. Изменение люминесцентных характеристик МСВ, содержащих КТ $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$, определяется суперпозицией спектров люминесценции КТ и полос пропускания МСВ. При этом установлено, что с ростом количества бислоев ПДДА/КТ в МСВ-ПС наблюдается длинноволновый сдвиг полос пропускания, сопоставимый с таковым для полиэлектролитного покрытия. Обнаруженные эффекты являются принципиальными для создания эффективных сенсорных систем на основе МСВ-ПС и КТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана возможность формирования полиэлектролитных слоев на внутренней поверхности микроструктурированных оптических волокон с полостью сердцевинной (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 полистиролсульфата 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. Нанокompозитное покрытие ПДДА/МНЧ более чем пять бислоев 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 основных публикаций автора

1. 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 // Optics Express, 2019, Vol.27, P. 9868-9878.

2. **Kochergin T.P.**, Skibina Y.S., Gorin D.A., Goryacheva I.Y. Polymer coating on the inner surface of a microstructured hollow core waveguides // Proc. SPIE 2019, Vol.11457, P. 114571D-1- 114571D-7

3. **Кочергин Т.П.**, Пономарева Т.С., Горячева И.Ю. Физико-химические основы модификации микроструктурированных волноводов с поллой сердцевиной флуоресцентными квантовыми точками. Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Межвузовский сборник научных трудов. Саратов, 2021. С. 25-27.

4. **Кочергин Т.П.** Модификация полых микроструктурированных оптических волокон с помощью нанокompозитного покрытия для использования в магнитно-резонансной томографии. XI Конгресс молодых ученых, Секция Химия и новые материалы / Химия функциональных наноматериалов и систем. Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание. – СПб: Университет ИТМО, 2022.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность: к.ф.-м.н. Скибиной Ю.С. за предоставленные образцы МСВ-ПС, проф. д.х.н. Горину Д.А. за помощь в проведении работ с магнитными наночастицами, к.ф.-м.н. Герману С.В. за предоставленные образцы магнитных наночастиц, Пономаревой Т.С. за предоставленные образцы люминесцентных квантовых точек, Зуеву В.В. за проведение МРТ, коллегам и соавторам за ценные советы и обсуждение.