



Как видно из рис. 2, при воздействии на образец лазерным излучением в течение 12 минут происходит снижение интенсивности флуоресценции в 1,5 раза для обоих образцов. При этом пик флуоресценции остается на значении длины волны в 522 нм. Это, прежде всего, свидетельствует о сохранении размеров ядра квантовых точек. С другой стороны, уменьшение интенсивности пика флуоресценции может быть связано с изменением структуры внешней оболочки квантовых точек.

Заклучение

Методом изотерм сжатия были сформированы и исследованы монослои, содержащие квантовые точки селенида кадмия. Показана возможность переноса монослоев на твердую подложку и их модификации под действием лазерного излучения. Зависимость интенсивности флуоресценции полученных покрытий от числа слоев имела характер, близкий к линейному. В ходе облучения лазерным излучением наблюдается падение интенсивности флуоресценции, что может быть связано с изменением структуры внешней оболочки квантовых точек.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-00529-а).

Список литературы

1. Qingjiang Sun, Andrew Wang, Lin Song Li, Daoyuan Wang. Bright, multicoloured light-emitting diodes based

on quantum dots // Nature photonics. 2007. Vol. 1, № 12. P. 717–722.

2. Сперанская Е. С., Гофтман В. В., Дмитриенко А. О., Дмитриенко В. П., Акмаева Т. А., Горячева И. Ю. Синтез гидрофобных и гидрофильных квантовых точек ядро – оболочка // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып. 4. С. 3–10.
3. Ji X., Wang C., Xu J. Surface chemistry studies of (CdSe) ZnS quantum dots at the air-water interface // Langmuir. 2005. Vol. 21, № 12. P. 5377–5382.
4. Gole A., Jana N. R., Selvan S. T. Langmuir–Blodgett thin films of quantum dots : synthesis, surface modification and fluorescence resonance energy transfer (FRET) studies // Langmuir. 2008. Vol. 24, № 15. P. 8181–8186.
5. Ferreira Pedro M. S, Timmons A. B., Neves M. C., Langmuir–Blodgett manipulation of capped cadmium sulfide quantum dots // Thin Solid Films. 2001. Vol. 389, № 1–2. P. 272–277.
6. Dhananjay B., Chantal K.-M. Direct patterning of quantum dots on structured PDMS surface // Sensors and Actuators B : Chemica. 2007. Vol. 128, № 1. P. 168–172.
7. Li-Wei S., Han-Qiao Shi, Wan-Nan Li, Hong-Mei Xiao. Lanthanum-doped ZnO quantum dots with greatly enhanced fluorescent quantum yield // J. Mater. Chem. 2012. Iss. 17. P. 8221–8227.
8. Горбачев И. А., Глуховской Е. Г. Исследование систем органическая матрица – металлические наночастицы. Germany, Saarbrücken : Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 64 с.
9. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / под ред. З. М. Зорина, В. М. Муллера. М. : Мир, 1979. 568 с.

УДК 544, 577.3

УПРАВЛЕНИЕ ЦЕЛОСТНОСТЬЮ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МИКРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЛИПИДОВ, ПОЛИМЕРОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ



А. В. Ермаков¹, В. П. Ким², А. С. Чумаков¹, И. А. Горбачев¹, Д. А. Горин¹, А. А. Савонин¹, И. В. Видяшева¹, Г. Б. Хомутов², Е. Г. Глуховской¹

¹Саратовский государственный университет

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

E-mail: oualeksej@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования нового способа дистанционного группового воздействия на целостность нанокompозитных микроструктур различной природы. В качестве сенсбилизаторов к электрическому полю использованы неорганические наночастицы. Показана возможность разрушения в электрическом поле полимерных микрокапсул, а так же липидных везикул, на примере клеток, покрытых наночастицами золота.

Ключевые слова: нанокompозитные структуры, гибридные структуры, электрическое поле, электрочувствительные структуры, микрокапсулы, клетки.

Integrity Management of Nanocomposite Microstructures Based on Lipids, Polymers and Inorganic Nanoparticles Through Electric Field

A. V. Ermakov, V. P. Kim, A. S. Chumakov, I. A. Gorbachev, D. A. Gorin, A. A. Savonin, I. V. Vidyasheva, G. B. Khomutov, E. G. Glukhovskoy

New method of remote group control over permeability and integrity of nanocomposite microstructures of different nature is submitted



in this letter. Inorganic nanoparticles are used as a sensitizer to an electric field. The destruction possibility of polymeric microcapsules are shown. The destruction possibility of lipids vesicles on the example of the living cells covered with nanoparticles of gold is shown.

Key words: nanocomposite structures, hybrid structures, electric field, electrosensitive structures, microcapsules, living cells.

Введение

Широко исследуются методы дистанционного управления проницаемостью и целостностью микроструктур, применяемых в качестве контейнеров для инкапсулирования, адресной доставки и высвобождения различных веществ в водных средах, в том числе в организме человека. Такие микроструктуры могут находить применение в сенсорике, электронике и других областях. Широкая группа методов управляемого высвобождения закапсулированных веществ основана на действии различных факторов: температура, кислотность среды, полярность растворителя, ионная сила раствора и т.д. [1]. Для расширения диапазона возможных методов воздействия на проницаемость микрокапсул их оболочку модифицируют, вводя нанобъекты, чувствительные к тому или иному виду воздействия, что также существенно расширяет перспективы и повышает эффективность использования капсул [2–4]. Благодаря введению в оболочку капсул неорганических наночастиц появляется возможность применять в качестве методов группового дистанционного вскрытия микрокапсул такие воздействия, как ультразвук [2], магнитное поле [3], микроволновое электромагнитное излучение сантиметрового диапазона [4, 5] и др. Однако используемые методы воздействия имеют свои ограничения, в связи с чем стоит задача исследования новых альтернативных методов дистанционного группового управления проницаемостью и целостностью различных

микроструктур, а также разработки новых эффективных функциональных систем адресной доставки веществ.

В связи с этим нами исследуются новые способы дистанционного управления целостностью нанокompозитных микроструктур различной природы посредством внешнего электрического поля.

Для сенсбилизации к электрическому полю исследуемых микроструктур – замкнутых сферических везикул на основе фосфолипидов и полимеров, в структуру их оболочки встраиваются неорганические наночастицы (магнетита и золота), обладающие сегнетоэлектрическими свойствами.

Механизм нарушения целостности модифицированных таким образом микроструктур обусловлен поляризацией наночастиц, иммобилизованных в оболочке структуры, и возникновением диполь-дипольного взаимодействия.

Для изучения изменения проницаемости и целостности оболочки микрокапсул, содержащих неорганические наночастицы, были использованы нанокompозитные микрокапсулы с характерным размером 10 мкм, синтезированные методом полиионной сборки со следующей структурой: $(\text{PAH/PSS})_2(\text{PAH/Fe}_3\text{O}_4)_3\text{PAH/PSS}(\text{PAH/PSS})_2$. Методика их получения описана в [6]. Наночастицы магнетита, встроенные в оболочку, имели характерный размер 6 нм.

Для исследований создавались плоские стеклянные микрокапилляры с электродами на внутренних поверхностях. Величина просвета составляла 20 ± 1 мкм, область заполнения – 10×10 мм (рис. 1). Капилляр заполнялся раствором, содержащим микрокапсулы, на электроды с помощью зондов подавалось напряжение, как показано на приведенной схеме.

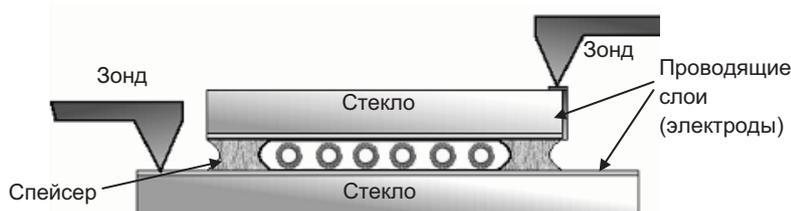


Рис. 1. Схематическое изображение плоского микрокапилляра

На внутренние электроды микрокапилляров посредством зондов подавалось напряжение от 0 до 5 В (см. рис. 1), при этом встроенные в оболочку наночастицы магнетита поляризовались (рис. 2). Для формирования напряжения использовался стенд для измерения электрофизических параметров структур на базе ха-

рактериографа Agilent 1500 и зондовой станции РМ5.

Результаты и их обсуждения

Разрушение микрокапсул наблюдалось с помощью конфокальной микроскопии. Результаты действия электрического поля представлены на рис. 3.

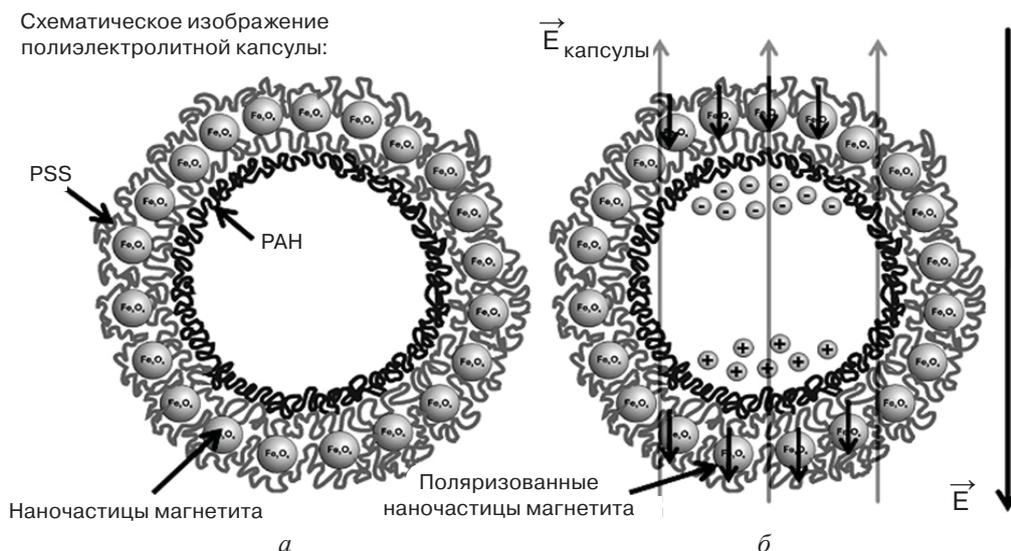


Рис. 2. Схематическое изображение расположения наночастиц магнетита в оболочке капсулы (*a*); воздействие постоянного электрического поля на капсулы, содержащие в оболочке наночастицы магнетита (*б*)

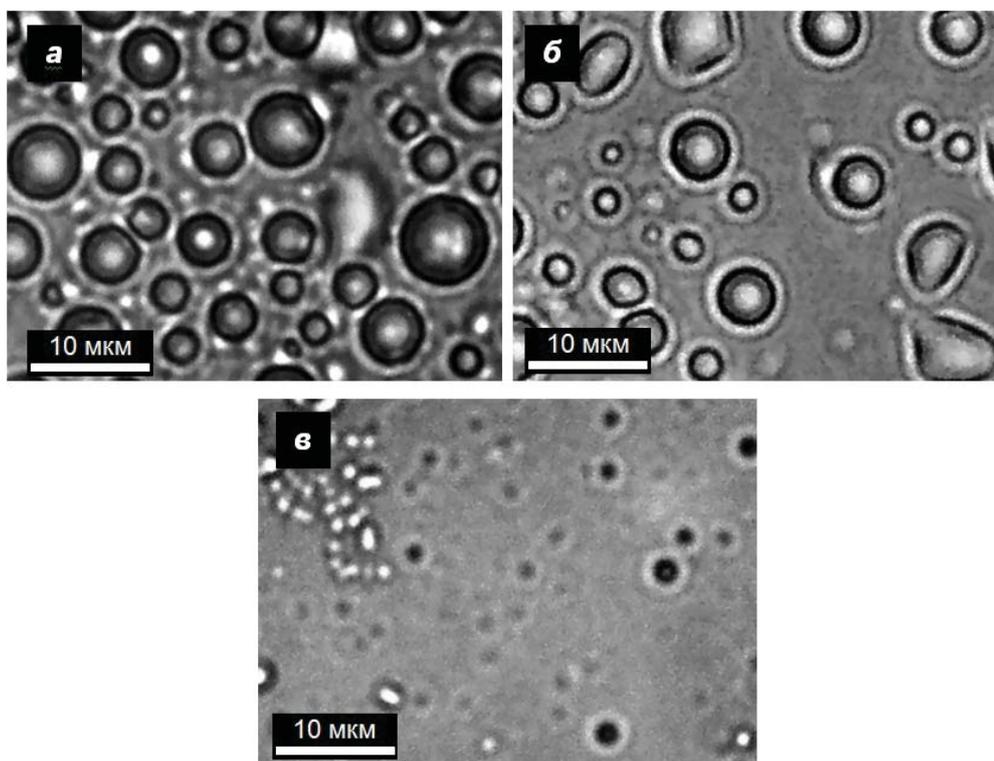


Рис. 3. Микроизображения капилляра, заполненного микрокапсулами до приложения напряжения (*a*) и после приложения 1 В (*б*) и 5 В (*в*)

После приложения напряжения 1 В (см. рис. 3, *б*) наблюдалось разрушение около 30% общего числа капсул, оставшиеся капсулы имели деформации и нарушение целостности. При приложении напряжения 5 В (см. рис. 3, *в*) наблюдалось разрушение около 90% общего числа капсул.

Аналогичные процессы разрушения наблюдались в случае воздействия электрическим полем на фосфолипидные мембраны клеточных структур. Исследовались клетки – фибробласты кожи человека, размер которых составлял 3–4 мкм. Были проведены две серии экспериментов. Для первой серии клеточные структуры



использовались клетки без дополнительных обработок. Во второй серии клетки обрабатывались коллоидным раствором наночастиц золота с целью модификации клеточных мембран.

Модификация клеток наночастицами золота осуществлялась смешиванием суспензии клеток с коллоидным раствором наночастиц золота в соотношении 1:1. Взаимодействие клеток и наночастиц обуславливалось электростатическими силами: клетки обладают положительным зарядом, наночастицы золота – отрицательным. Полученная суспензия выдерживалась несколь-

ко минут, после чего покрытые наночастицами золота клетки осаждались центрифугированием со скоростью 2000 об./мин. Проводили 3 цикла нанесения наночастиц.

Воздействие электрического поля на клетки (обычные, а также модифицированные наночастицами золота с характерным размером 6 нм) осуществлялось аналогично исследованиям микрокапсул, описанным выше. На рис. 4, *а* представлен капилляр, заполненный суспензией клеток, полученной с помощью конфокального микроскопа.

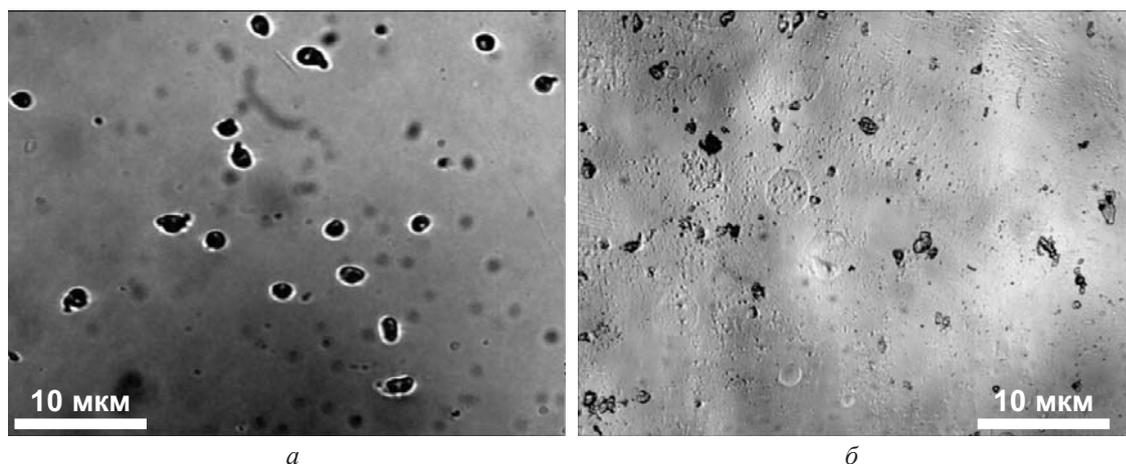


Рис. 4. Микроизображение капилляра, заполненный суспензией клеток: *а* – до приложения напряжения; *б* – после приложения напряжения

Для достижения разрушения немодифицированных клеток в капилляре прикладывалось напряжение 4 В. В случае с клетками, модифицированными наночастицами золота, разрушение клеток наблюдалось уже при напряжении около 0,5 В. На рис. 4, *б* представлен снимок, сделанный с помощью конфокального микроскопа, плоскости капилляра, заполненного суспензией модифицированных клеток после воздействия напряжением 0,5 В.

Таким образом, наблюдалось значительное, ориентировочно в 7–8 раз, уменьшение напряжения, необходимого для разрушения клеток. Это подтверждает значительное повышение чувствительности к внешнему электрическому полю клеточных фосфолипидных мембран при их модификации наночастицами золота, что, в свою очередь, открывает возможность дистанционного управления проницаемостью и целостностью липидных микроструктур.

Механизм нарушения целостности модифицированных оболочек микроструктур основан на диполь-дипольном взаимодействии поляри-

зующихся в электрическом поле неорганических наночастиц, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Золотые наночастицы выгодно выделяются крайне большим значением диэлектрической проницаемости и поляризуемости во внешнем электрическом поле, что обуславливает их высокую эффективность к управлению целостностью модифицируемых структур посредством электрического поля. Дальнейшее снижение напряженности электрического поля, необходимого для электростимулируемого разрушения микроструктур, может быть осуществлено путем повышения плотности адсорбированных слоев неорганических наночастиц, так как индуцируемое диполь-дипольное взаимодействие обратно пропорционально расстоянию между частицами и прямо пропорционально их размеру. Однако с возрастанием размера частиц изменяются их физические характеристики, такие как диэлектрическая проницаемость, наличие и область плазмонного резонанса и другие. Изменение зависимых от размера параметров частиц может привести к снижению степени их поляризуемости



во внешнем электрическом поле и, следовательно, снизить взаимодействие наведенных диполей. Можно предположить, что одним из способов повышения чувствительности гибридных структур к воздействию электрического поля будет являться увеличение числа слоёв наночастиц в оболочке.

Таким образом, исследована возможность управления проницаемостью и целостностью микрокапсул и микроструктур, содержащих в оболочке неорганические наночастицы, посредством приложения электрического поля. Методами конфокальной микроскопии зарегистрировано вскрытие содержащих слои наночастиц магнетита полиэлектролитных микрокапсул размером около 10 мкм.

На примере живых клеток, фибробластов кожи человека, исследована возможность управления целостностью фосфолипидных мембран, модифицированных наночастицами золота, во внешнем электрическом поле. Обнаружено повышение до 10 раз чувствительности клеточных мембран к воздействию электрическим полем при их модификации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-00529-а).

УДК 544.7

ПРИМЕНЕНИЕ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ПОЛИИОННОЙ СБОРКИ, В ЭЛЕКТРОНИКЕ

А. С. Сергеева, Д. А. Горин

Саратовский государственный университет
E-mail: alenasergeeva@mail.ru

Работа представляет собой обзор результатов исследований наноструктурированных тонких пленок, сформированных методом полиионной сборки. Данная технология позволяет получить композитные покрытия и наноматериалы с заданными свойствами, что открывает возможность их использования в качестве важных составляющих высокоинтегрированных устройств в различных областях науки и техники.

Ключевые слова: метод полиионной сборки, полиэлектролиты, тонкопленочные структуры, фотоэлектрические преобразователи.

Coatings Formed by Polyionic Assembly and its Electronic Application

A. S. Sergeeva, D. A. Gorin

The work is a review of research in the area of nanostructured thin films formed by Layer-by-Layer self-assembly. This technology allows obtaining the composite coatings and nanomaterials with determined

Список литературы

1. Sukhorukov G. B., Antipov A. A., Voigt A., Donath E., Möhwald H. pH-Controlled Macromolecule Encapsulation in and Release from Polyelectrolyte Multilayer Nanocapsules // *Macromol. Rapid Commun.* 2001. Vol. 22. P. 44–46.
2. Kolesnikova T. A., Gorin D. A., Fernandes P., Kessel S., Khomutov G. B., Fery A., Shchukin D. G., Möhwald H. Nanocomposite Microcontainers with High Ultrasound Sensitivity // *Advanced Functional Materials.* 2010. Vol. 20. P. 1189–1195.
3. Lu Z., Prouty M. D., Guo Z. Magnetic switch of permeability for polyelectrolyte microcapsules embedded with Co@Au nanoparticles // *Langmuir.* 2005. Vol. 21. P. 2042–2050.
4. Wei J. Du A., Jin, Z. Wang F., Liu X. The preparation and high-frequency electromagnetic properties of ferrimagnetic bisphthalonitrile-Fe₃O₄ core-shell hollow microspheres // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2013. Vol. 340. P. 70.
5. Bescher E., Sambol M., Rice E. K., Mackenzie J. D. Determination of water-to-cement ratio in freshly mixed rapid-setting calcium sulfoaluminate concrete using 2.45 GHz microwave radiation // *Cem. Concr. Res.* 2004. Vol. 34. P. 807.
6. Иноземцева О. А., Портнов С. А., Колесникова Т. А., Горин Д. А. Формирование и физико-химические свойства полиэлектролитных нанокompозитных капсул // *Российские нанотехнологии.* 2007. Т. 2, № 9–10. С. 68–80.



properties. Such structures act as important components of highly integrated devices in various fields of science and technology.

Key words: layer-by-layer assembly (LbL), polyelectrolytes, thin film structures, photovoltaic converters.

Технология полиионной сборки (layer-by-layer assembly, LbL) [1,2] – простой метод формирования композитных пленок контролируемой толщины на подложках различного размера и формы, позволяющий использовать широкий круг материалов и нанообъектов различной природы, что открывает возможности создания наноматериалов с заданными свойствами [3–10]. Технология Ленгмюра–Блоджетт (LB) – это еще один подход к созданию наноструктурированных пленок, который может быть совмещен с LbL методом [9, 11–14].