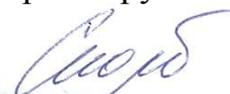


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИТМО"
(УНИВЕРСИТЕТ ИТМО)

на правах рукописи



СКОРБ ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА

**РЕАКЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА
ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛОВ ИЛИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ С ПОЛИМЕРНЫМИ
НАНОСЛОЯМИ**

Специальность 1.4.4 - физическая химия

**Диссертация в виде научного доклада на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Санкт-Петербург – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО».

Официальные АГАФОНОВ Александр Викторович

оппоненты: доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук

ГУДИЛИН Евгений Алексеевич

член-корреспондент Российской академии наук, доктор химических наук, профессор, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

ГАБИБОВ Александр Габирович

академик Российской академии наук, доктор химических наук, профессор, директор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биоорганической химии имени академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук, заведующий лабораторией биокатализа ИБХ РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н.Фрумкина Российской академии наук

Защита диссертации состоится «20» декабря 2022 г. в 11-00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.092.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, конференц-зал.

С текстом научного доклада и приложениями можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <http://zioc.ru>.

Отзывы на научный доклад в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Научный доклад разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д. 24.1.092.02
кандидат химических наук



Е. А. Редина

Оглавление

1. Введение.....	4
2. Основное содержание доклада.....	15
2.1 Выбор материалов и разработка подходов для создания гетероструктур	15
2.1.1 <i>Преимущества сонохимического метода</i>	18
2.1.2 <i>Принципы формирования полиэлектролитных оболочек</i>	20
2.2 Исследование механизма фотоактивированного изменения рН в приэлектродной области	23
2.3 Общая ионная активность и разделение в пространстве одной реакционной зоны областей с различными значениями рН.....	25
2.4 Влияние полиэлектролитов разной наноархитектуры на ионную активность и перспективы ионных логических вентилях	28
2.5 Сравнительный анализ покрытий на основе диоксида титана при нанесении нанослоев полиэлектролитов, включая липидный слой и расчет энтропийного фактора Шеннона на основе карт рН.....	30
2.6 Обратимость адсорбции липидного слоя и инкапсуляции окислительно-восстановительных комплексов.....	34
2.7 Системы функционального назначения.....	36
2.7.1 <i>Антикоррозионные покрытия</i>	36
2.7.2 <i>Протонные «губки» на основе хитозана</i>	40
2.7.3 <i>Покрытия с изменяющейся толщиной и проницаемостью для систем лабораторий-на-чипе и для задач регенеративной медицины</i> ...42	
2.7.4 <i>Примеры биоинтегрируемых поверхностей, а также возможность их самоочищения</i>	44
2.7.5 <i>Создание сенсорных устройств на основе полиэлектролитных систем</i>	46
2.7.6 <i>Фоторегуляция автокаталитической реакции образования трипсина</i>	47
2.7.7 <i>Гибридные системы гидрогелей с наночастицами TiO₂ с фотоактивируемым самозалечиванием и полимеризацией</i>	49
2.7.8 <i>Создание баз данных вольт-амперным характеристикам для молекулярного распознавания и предсказания поведения сложной системы гидрогелей</i>	51
3. Заключение и выводы.....	54
Список работ, опубликованных по теме диссертации	57

1. Введение

Актуальность исследования. Огромный интерес сегодня представляет разработка «умных» (smart) материалов на основе молекулярно-организованных структур. Свойства таких материалов можно регулировать внешними воздействиями (stimuli responsive) и материалы интересны для широкого круга перспективных областей применения. В частности, показаны перспективы использования таких материалов для создания антикоррозионных систем, систем лабораторий-на-чипе, самоочищающихся поверхностей. Физико-химические процессы, протекающие на поверхности металлов, широкозонных полупроводников и гетероструктур на их основе под действием электрических и электромагнитных полей и сопровождающиеся редокс-превращениями адсорбированных веществ, изменением кислотно-основного равновесия, а также генерацией активных форм кислорода, могут быть использованы для управления молекулярно-организованными структурами и открывают новые возможности по управлению адсорбатами, клетками тканей и микроорганизмами. Понимание таких процессов позволяет управлять поведением рН-чувствительных молекулярных структур светом, что ранее не было достигнуто. Рассмотрен широкий круг многослойных молекулярно-упорядоченных мембранных структур, формирующихся в результате электростатического связывания между молекулами противоположно заряженных полиэлектролитов. Дистанционно-управляемые структуры не только совместимы с живой материей, но и перспективны в качестве основы создания динамических адаптивных материалов с обратной связью. Актуальность данного исследования определяется необходимостью поиска принципов управления «умными» материалами. Выявление новых принципов управления процессами на межфазных границах, возможности изменять рН при локальном облучении гетероструктур, позволяет использовать известные материалы в новых для них областях.

Степень разработанности тематики. Создание химически-чувствительных систем (в том числе, с внутренними обратными связями, а также фото- и электрохимически-управляемых) является сложной физико-химической проблемой, поскольку предполагает формирование сложных гетероструктур, в которых границы раздела фаз определяют не только ход генерации неравновесных носителей, но и динамику их индуцируемых топологических и химических изменений. Складывающаяся ситуация полностью соответствует замечанию Г. Крёмера в его нобелевской лекции: «Часто можно сказать, что интерфейс сам по себе является своеобразным прибором» («Often it can be said, that the interface is the device»).

Возможность взаимодействия между противоположно заряженными молекулами позволяет формировать многослойные молекулярно-упорядоченные мембранные структуры путем последовательной адсорбции компонентов

получаемой мембраны. Изначально такая технология послойного осаждения полиэлектролитов (так называемая «Layer-by-Layer» (LbL)-технология) была разработана для плоских поверхностей, однако затем была успешно распространена на случай осаждения на дисперсные частицы (ядра), способные выполнять роль контейнерных структур, капсул. Интерес к таким полиэлектролитным образованиям обусловлен тем, что проницаемость полиэлектролитных оболочек может регулироваться химическим воздействием, например, при изменении рН контактирующей среды.

Очевидно, что возможность внешнего управления полиэлектролитными структурами, чувствительными к рН, за счет использования светового, либо электрохимического воздействия, имеет большое значение для создания систем биомедицинского назначения, поскольку в этом случае прямое изменение рН без влияния на систему не представляется возможным. Интересной является возможность варьировать интенсивность и длительность светового облучения, а также используемых потенциалов, что позволяет достигать различный отклик от фотоуправляемой системы. В работе была показана возможность многократной активации полиэлектролитных структур путем светового облучения, без использования непосредственного введения в раствор кислоты или щелочи.

В то же время, если базироваться на использовании фоточувствительных полимеров для создания фотоуправляемых полиэлектролитных структур, то следует иметь в виду, что существует только ограниченное число активируемых светом полимеров, которые быстро реагируют на внешнее облучение. Среди наиболее известных - полимеры с азо-группами и спиропираны, которые подвергаются обратимой изомеризации при облучении. К сожалению, ответ на молекулярном уровне незначителен, потому что молекулы азобензола и спиропираны изменяют геометрию от планарной до непланарной с изменением объема молекулярной структуры только в диапазоне нескольких ангстрем. С другой стороны, фотосшиваемые полимеры в состоянии обеспечить получение сшитых участков субмикронных размеров, однако эти изменения не являются обратимыми.

Вместе с тем, полимерная химия и химия молекулярно-организованных структур представляет ряд рН-чувствительных систем у которых морфология поверхности сильно зависит от изменения рН.

В рамках данной работы, изменение рН модулировалось ультрафиолетовым или видимым светом, а также возбуждением электрохимических реакций, что позволяло добиваться активных переключений молекулярно-организованных систем в различные состояния. При этом самостоятельный интерес представляет создание молекулярно-организованных систем со сложной внутренней архитектурой с использованием широкой комбинации синтетических методов, в том числе, сонохимических и фотохимических и базирующихся на широком

использовании наноструктурированных металлов и полупроводников. Для обоснования теоретических положений, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, разработаны новые системы гетероструктур, в которых происходит изменение рН и активация полимера благодаря фотокаталитическим реакциям, приводящим к изменению рН среды. Положения подтверждены специально разработанными методами пространственно-временного картирования ионной активности в системе, которые ранее для этого не были использованы, и, для систем, которые уже описаны, удалось найти новые применения. В частности, рН-чувствительные молекулярные системы можно переключать без прямого изменения рН в растворах. В биологических экспериментах перспективно переключать рН локально, например, при облучении системы.

Цель диссертационной работы – разработка принципов управления химическими процессами на поверхности металлов или полупроводников, модифицированных полиэлектролитами различной архитектуры, и установление закономерностей адсорбции и транспорта в системах такого рода макромолекул, небольших органических молекул и ионов, при воздействии внешних электрических полей, облучении ультрафиолетовым, видимым или инфракрасным светом, в том числе и для активации рН-чувствительных структур светом.

В соответствии с поставленной целью представлялось необходимым решить следующие **задачи**:

1. Разработать физико-химические подходы к наноструктурированию поверхности металлов или созданию наноструктурированных полупроводниковых материалов как основы формирования дозирующих химических систем адресной доставки лекарственных средств и микроманипуляторов, а также медицинских имплантатов, биоцидных покрытий, химико-аналитических микросистем типа лабораторий-на-чипе и бионических устройств.

2. Разработать физико-химические методы изучения механизмов генерации пространственных и временных протонных градиентов при наложении электрических полей, облучении ультрафиолетовым, видимым или инфракрасным светом на модифицированные полиэлектролитами металлические или полупроводниковые поверхности в контакте с водными электролитами.

3. Установить закономерности формирования гетероструктур на основе полиэлектролитов на металлических или полупроводниковых поверхностях с варьированием природы и числа осаждаемых полиэлектролитных слоев, регулированием их структурно-морфологических и гидрофильно-гидрофобных свойств в зависимости от рН, ионной силы, степени протонирования слабых поликислот, полиоснований и др.

4. Определить для создаваемых структур оптимальную наноархитектуру планарных слоев полиэлектролитов для захвата и хранения органических молекул и захвата протонов в зависимости от величины рН-среды, прилагаемого потенциала и облучения.

5. Изучить изменения конформаций макромолекул полиэлектролитов и эффектов самоорганизации с образованием нековалентных внутри- и межмолекулярных связей, способных обеспечить обратимое изменение толщины полиэлектролитных сборок на поверхности металлов и полупроводников.

6. Изучить физико-химические свойства защитно-коррозионных покрытий на основе разработанных полиэлектролитных гетероструктур.

7. Изучить закономерности адсорбции планарных полиэлектролитных слоев, в том числе, включающих липидный слой и органические молекулы для аналитических систем типа лабораторий-на-чипе, где можно контролировать десорбцию и адсорбцию слоев для создания аналитических систем.

8. Реализовать на основе полиэлектролитныхборок логические вентили, способные обеспечить выполнение элементарных логических операций при поляризации и актиничном облучении.

9. Разработать физико-химические подходы к управлению сложными полиэлектролитными системами с автокаталитическим фронтом реакции или периодическим выпадением осадка.

Научная новизна работы.

В работе рассмотрены принципы генерации пространственных и временных градиентов протонов на границе раздела металла или полупроводника как результат протекания электрохимических, фотохимических, и биологических процессов. Установленные принципы использованы в работе в качестве основы создания нового типа систем с внутренними обратными связями («непрямое» изменение рН для биоцидных, защитно-коррозионных, сенсорных систем и др.).

Впервые использованы методы сканирующего вибрирующего электрода, а также сканирующего ионоселективного электрода для измерения концентрации ионов с точностью до $\Delta\text{pH} = 0,1$ и микрометровым разрешением по поверхности полупроводников для изучения градиентов рН, генерируемых при локальном облучении поверхности. Указанные методы интегрированы с импедансной спектроскопией и пьезоэлектрическим взвешиванием для контроля обратимости десорбции и адсорбции молекул и определения времени релаксации системы в целом.

Разработаны новые методы нанесения полиэлектролитных слоев на мезопористые ядра, обладающие фоточувствительностью. Получаемые при этом структуры позволяют надежно инкапсулировать широкий круг низкомолекулярных веществ благодаря сохранению способности полиэлектролитной оболочки к химически-модулируемым конформационным

превращениям, что обеспечивает открытие, либо закрытие сформированных таким образом структур (капсул). Новизна предложенного метода заключается в возможности активации открытия полученных капсул светом, даже для покрытий не обладающих фоточувствительностью.

Разработаны физико-химические основы синтеза микрореакторов на основе диоксида титана, модифицированного серебряными наночастицами с полиэлектролитной оболочкой, для организации каналов связи с бактериальными сообществами и возможностью изменения их метаболизма для получения систем химико-биологической апконверсии света.

Впервые установлен механизм захвата и транспорта протонов, генерируемых в ходе фотохимических реакций с использованием тонких полиэлектролитных пленок и на этой основе предложены покрытия, являющиеся «губкой для протонов» (на основе хитозана, полиэтиленimina и блок-полиэлектролитных мицелл), которые способны обеспечить функционирование высокоэффективных биоцидных и защитно-коррозионных покрытий.

Установлены механизмы изменения толщины, шероховатости, гидрофильных свойств, модуля Юнга и оптической плотности полиэлектролитных слоев в составе полиэлектролитно-полупроводниковых гетероструктур, происходящих в результате химического воздействия (генерации активных кислородных соединений, изменения pH и др.).

Предложен новый метод перераспределения клеточных культур в процессе их роста путем фотоуправлению pH-чувствительными полиэлектролитными слоями на поверхности TiO₂, что открывает возможность селективной экспрессии клеток остеобластов, а также создания систем избирательного распознавания и обратимого захвата белков с полигистидиновой последовательностью.

На примере полиэлектролитной пары гепарина/полистиролсульфоната натрия исследован эффект гидрофобной кластеризации, открывающий новые возможности по управлению взаимодействием «фермент – субстрат». Квантово-химические расчеты показали, что самосборка молекул одноименно заряженных полиионов является термодинамически выгодным процессом ($\Delta G = -7,9$ ккал/моль) и имеет выраженно энтропийную природу; в результате структуры, сформированные на основе отмеченной полиэлектролитной пары, набухают при повышении температуры.

Разработан метод фотоуправления распространением автокаталитической волны при протекании pH-зависимых ферментативных реакций, который основан на синергии фотокаталитических и автокаталитических процессов.

Впервые показана возможность использования нанослоев полиэлектролитов, включающих липидные слои, нанесенные на фотоэлектроды, для управления редокс-превращениями адсорбированных веществ, для изменения кислотно-основного равновесия, регулируемых внешним световым воздействием.

Показана принципиальная возможность использования пространственных и временных рН градиентов для расчета энтропии Шеннона, что позволяет использовать теорию информации для описания организации химических процессов в молекулярно-организованных структурах.

Созданных гидрогелевые устройства, способных выполнять функции диода, конденсатора, резистора и мемристора. При этом подобраны условия для переключения функциональных свойств от одного компонента к другому. Показана возможность использования устройств для биомиметического мониторинга для обнаружения вирусов и бактерий.

Теоретическая значимость. В работе предложены новые подходы к созданию, изучению полиэлектролитных гетероструктур, а также новые применения химических систем на основе полиэлектролитных гетероструктур различной архитектуры с регулируемыми задержками отклика при внешнем воздействии (облучении и поляризации). Функционирование указанных систем осуществляется за счет захвата протонов в полиэлектролитных слоях, сопровождающееся изменением морфологии и физико-химических свойств последних (модуля Юнга, гидрофильно-гидрофобных свойств, др.). Протоны же генерируются в химических реакциях активируемых при облучении или поляризации, а не введением кислоты или щелочи в раствор. Это открывает новые возможности по управлению свойствами молекулярно-организованных систем за счет изменения характера межмолекулярных взаимодействий. Ранее, изменение изучаемых молекулярных структур было показано только при изменении рН напрямую введением кислоты или щелочи, в данной работе, общее рН раствора не изменялось. Разработаны методы, позволяющие доказать локальное изменение рН при облучении или поляризации и следить за изменением физико-химических свойств гетероструктур.

Практическая значимость. Результаты работы были использованы для создания новых высокоэффективных динамических материалов и систем, в том числе:

- биосовместимые покрытия с высокой биоцидной и антикоррозионной активностью;
- системы адресной доставки биологически-активных веществ;
- новые материалы для создания медицинских имплантатов и бионических устройств;
- системы селективной экспрессии остеобластов;
- аналитические системы избирательного распознавания и обратимого захвата белков с полигистидиновой последовательностью для микроаналитических устройств типа лабораторий-на-чипе;

- сенсоры для выявления вирусных РНК без использования специального оборудования, открывающие перспективы диагностики широкого набора инфекций как по РНК, так и по ДНК;
- гибкие сенсоры на основе гетероструктур углеродного скотча или волокна с полиэлектролитными буферными слоями, ионофорами на ионы натрия и калия, способные выявлять осцилляции потоков ионов в режиме реального времени, в том числе, в случае бактериальных пленок.

Методология и методы исследования. При выполнении работы использовалась современная методология изучения поведения сложных молекулярно-упорядоченных рН-чувствительных полимерных систем в водных растворах. В ряде случаев исследовались физиологические растворы. Основное внимание уделялось исследованию особенностей протекания химических процессов в пространстве и во времени в условиях локального соно- либо фотохимического воздействия, а также в условиях электрохимической активации в широком диапазоне напряжений. Детальное описание поведения создаваемых молекулярно-организованных систем базируется на использовании комплекса взаимодополняющих физических и физико-химических методов исследования и сочетается с оценкой их функциональных свойств с учетом перспектив конкретных практических приложений, отмеченных выше.

Среди наиболее важных химико-синтетических и идентификационных методов, использованных в работе, следует отметить следующие.

Для наноструктурирования материалов использовали сонохимический метод, а вывод о влиянии коллапса кавитационных пузырей на протекание процессов наноструктурирования сделан исходя из данных сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, результатов определения пористости образцов по низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, а также из данных рентгенофазового анализа, рентгенофотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии, КР-спектроскопии и др.

При изучении электрохимических и фотохимических превращений в системе и на поверхности наноструктурированных образцов были использованы как классические методы измерений вольт-амперных характеристик, так и методы микроэлектродного картирования со сканирующим, вибрирующим электродом и сканирующим ионселективным электродом. В свою очередь, динамическое поведение полиэлектролитных слоев на поверхности электродов изучали методами атомно-силовой микроскопии, импедансной спектроскопии и методом пьезоэлектрического взвешивания.

При выполнении работы широко использовались методы прикладной квантовой химии. Так, процессы анодного растворения GaP (100) при различных рН изучали с использованием *ab initio* квантово-механических расчетов (пакет

Vienna *ab initio* (VASP)). Процессы ассоциации заряженных групп полиэлектролитов в мембранах при связывании с ионами металлов исследовались с использованием классических методов теории функционала плотности (DFT).

При создании контейнерных структур, их способность удерживать, сорбировать и десорбировать небольшие органические молекулы, изучалась спектрофотометрическими методами, а также исходя из оценки их биологической активности при взаимодействии с различными микроорганизмами и клетками костной и мышечной тканей, поведения эпителиальных клеток и др.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Представления о механизме формирования протонных градиентов на поверхности пленок TiO_2 при протекании фотокаталитических процессов, позволяющих предложить пути создания многослойных молекулярно-упорядоченных мембран для захвата и накопления протонов и сделать вывод о возможности использования указанных фоточувствительных молекулярно-организованных гетероструктур в качестве чувствительного материала для систем биомедицинского назначения, обеспечивающих селективную экспрессию клеток остеобластов и избирательное распознавание, а также обратимый захват целевых молекул, ионов и белков.

2. Совокупность данных микроэлектродного картирования, выполненного с использованием методов сканирующего вибрирующего электрода и сканирующего ионселективного электрода, позволивших исследовать изменения концентрации ионов над поверхностью металлов и полупроводников при локальном облучении поверхности и в электрохимических ячейках при их поляризации.

3. Установление эффекта многократного увеличения толщины рН-чувствительных полиэлектролитных слоев (в частности, от 100 нм до 800 нм, сопровождающееся изменением модуля Юнга более, чем на 2 порядка) за счет протекания фотохимических процессов на поверхности подложки из диоксида титана.

4. Принципы создания микродозаторных систем в виде мезопористых частиц TiO_2 , модифицированных серебряными наночастицами и с нанесенной полиэлектролитной оболочкой, которые могут открываться в результате как ультрафиолетового, так и инфракрасного облучения, что позволило предложить новые функциональные материалы, способные обеспечить фотоуправляемое выделение биологически активных молекул.

5. Принципы создания химически-чувствительных структур полиэлектролитных мембран на поверхности наноструктурированных пленок мезопористых оксидов. Для получения мезопористых пленок оксидов был разработан метод сонохимического синтеза, заключающийся в облучении поверхности ультразвуком высокой мощности (до 140 Вт см^{-2}) в водной среде,

результатом чего является локальная депассивация материала, его селективное окисление и травление с образованием пористого слоя.

6. Представления о механизме фотокоррозии поверхности GaP (100) и принципы ее предотвращения за счет адсорбции на электродной поверхности полиэлектролитных слоев (в частности, на основе полиэтиленimina и полистиролсульфоната натрия).

7. Новые методы управления фотоиндуцируемыми процессами разделения зарядов в полупроводниковых материалах, позволяющие контролировать распространение диффузионного фронта автокаталитической реакции с синергией между фотокаталитическими и автокаталитическими реакциями.

8. Совокупность данных импедансной спектроскопии и результатов пьезоэлектрического взвешивания, позволивших сделать вывод об обратимой десорбции и адсорбции липидного слоя в результате его протонирования за счет возбуждения фотоэлектрохимических процессов в полиэлектролитно-полупроводниковых гетероструктурах.

9. Принципы управления процессами, протекающими в гидрогелях с программируемыми переключениями на молекулярном уровне, для получения микроактуаторов и формирования хемотронных аналогов электронных компонентов (диодов, конденсаторов, резисторов, и мемристоров) в зависимости от формирующейся на поверхности электрода пассивирующей пленки, которые могут быть многократно трансформированы один в другой за счет ее растворения. Состав пассивирующей пленки сильно зависит от введенных в состав аналитов молекул и виден по изменению форм вольт-амперных кривых, что можно использовать для предложения методик сбора их как больших данных, для анализа широкого круга аналитов, в том числе с использованием машинного обучения. Системы такого рода позволяют установить, есть ли в биоаналитах бактерии и вирусы и определять их концентрацию.

10. Методы расчетов рН-градиентов в энтропию Шеннона на основе вероятности обнаружения протонов в облученной и необлученной области поверхности диоксида титана и описание химических процессов, в том числе и локально активируемых светом, в терминах теории информации.

Степень достоверности и апробация результатов. В работе использовался комплекс современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования. Результаты были хорошо воспроизводимы в параллельных измерениях. Исследования выполнены на аттестованном оборудовании и полученные данные обработаны с использованием современных методов, включая как классические подходы, так и подходы на основе машинного обучения.

Работа представлялась на семинарах в различных научных организациях в России и за рубежом. Можно отдельно отметить семинары в Институте общей и

неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Гарвардском университете, Институте коллоидов и интерфейсов им. Макса Планка, Институте Вейцмана. Материалы работы были доложены на различных научных конференциях. В том числе, за последние десять лет можно работы представлялись на следующих конференциях: конференция "Dynamic phenomena and tuneable self-organisation in soft matter and fluids" (Лондон, Великобритания, 2022 г.), XXX зимняя школы по химии твердого тела (Екатеринбург, Россия, 2021 г.), V международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов – MOSM 2021» (Екатеринбург, Россия, 2021 г.), конференция "Advanced Biomaterials to combat cancer" (Ланкастер, Великобритания, 2021 г.), международная конференция «Gordon Research Conference on Multifunctional Materials and Structures» (Вентура, США, 2020 г.), международная конференция «Наноструктурные материалы с управляемыми свойствами» (Москва, Россия, 2019 г.), конференция «Collective dynamics and pair correlations in atomic and colloidal systems across coupling regimes» (Лондон, Великобритания, 2019 г.), международная научно-практическая конференция «4th NanoBio Surfaces and Interfaces in Healthcare and Science Workshop» (Потсдам, Германия, 2019 г.), международная конференция «Gordon Research Conference on Supramolecular Chemistry and Self-Assembly over Multiple Scales and Forms» (Ле Диабльре, Швейцария, 2019 г.), 22я международная конференция по химической термодинамике в России (Санкт-Петербург, Россия, 2019 г.), международная конференция «Sol-gel 2019» (Санкт-Петербург, Россия, 2019 г.), международная конференция «Catalysis and Organic Synthesis» (Москва, Россия, 2019 г.), XXIII всероссийская конференция с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, Россия, 2019 г.), XI международная конференция «Mechanisms of Catalytic Reactions» (MCR-XI) (Сочи, Россия, 2019 г.), конференция «Dynamic self-assembly and quorum effects in chemistry and biology predicted by non-linear modelling algorithms» (Ливерпуль, Великобритания, 2019 г.), симпозиум «Quansol 2018» (Австрия, 2018 г.), международная конференция «16th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists» (Роттердам, Нидерланды, 2018 г.), международная конференция «Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications» (Санкт-Петербург, Россия, 2018 г.), XIII международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», X международная научная конференция

«Кинетика и механизм кристаллизации», международный симпозиум «Умные материалы», летняя школа-конференция молодых ученых «Создание умных материалов» (Суздаль, Россия, 2018 г.), международная конференция «Gordon Research Conference on Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems» (Ле Диабльре, Швейцария, 2018 г.), международная конференция «Gordon Research Conference on Systems Chemistry from Concepts to Conception» (Нью-Йорк, США, 2018 г.), XVI международная конференция "Поверхностные силы" (Казань, Россия, 2018 г.), международная конференция «Золь-гель 2018» (Санкт-Петербург, Россия, 2018 г.), международная конференция «LbL 2017» (Южная Корея, 2017 г.), международная конференция «Boston Medical Biomaterials» (Бостон, США, 2017 г.), международная конференция «MRS 2016» (Бостон, США, 2016 г.), международная конференция «AEJ 2016» (Сан-Франциско, США, 2016 г.), 2я международная конференция по применению ультразвука: от анализа к синтезу (Португалия, 2016), международная конференция Bio-inspired Materials 2016 (Потсдам, Германия, 2016 г.), симпозиум «Quansol 2016» (Австрия, 2016 г.), международная конференция «Pacifichem 2015» (Гонолулу, США 2015 г.), международная конференция 250й симпозиум Американского химического общества «ACS National Meeting & Exposition» (Бостон, США, 2015 г.), Европейский симпозиум по биоматериалам и смежным областям «BioMAT2015» (Веймар, Германия, 2015 г.), симпозиум «Quansol 2015» (Австрия, 2015 г.), симпозиум международного сотрудничества институтов Макса Планка и института Вейцмана (Гольм, Германия, 2014 г.), международная конференция «Nanomeeting-2013» (Минск, Беларусь, 2013 г.), международная конференция Европейского сонохимического общества «ESS 13» (Львов, Украина, 2012 г.), симпозиум «Quansol 2012» (Австрия, 2012 г.), международная конференция «Bio-inspired Materials» (Потсдам, Германия, 2012 г.), IX международная конференция «Механизмы каталитических реакций» (Санкт-Петербург, Россия, 2012 г.), международная конференция «Materials Science and Engineering» (Дармштадт, Германия, 2012 г.).

Диссертационная работа выполнена в результате следующих государственных заданий: FSER-2021-0013, 075-15-2021-1349, 2019-1075, а также при поддержке грантов, где автор являлся или является руководителем, в рамках грантов Российского научного фонда «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами» (проект № 21-13-00403) и «Проведение исследований научными группами под руководством молодых ученых» (проект № 17-79-20186), грантов Российского фонда фундаментальных исследований, выполняемого ведущим молодежным коллективом «Стабильность» (проект № 18-38-20182), конкурса на лучшие проекты фундаментальных научных исследований по теме «Фундаментальные проблемы возникновения и распространения коронавирусных

эпидемий» (проект № 20-04-60495), конкурса на лучшие проекты фундаментальных научных исследований, проводимый совместно РФФИ и Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект № 20-53-00043), программы при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 08-08) и «Приоритет 2030».

Личный вклад автора. В диссертационной работе представлены данные научных исследований, осуществленных по инициативе автора и под его руководством. Личный вклад автора в диссертацию заключается в выборе направления, постановке целей и задач, обосновании используемых экспериментальных подходов, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов, формировании научного коллектива для выполнения тех или иных работ. В большинстве работ соискатель является автором-корреспондентом.

Публикации, приложенные к докладу. Избранные работы, опубликованные по результатам исследований последних десяти лет по теме диссертации, представлены ниже: 73 работы, опубликованные по теме диссертации, из них 16 научных обзоров и 57 научных статей в рецензируемых международных научных журналах, в том числе 68 работ в журналах первого квартиля Q1; все представленные работы опубликованы в рецензируемых в журналах, индексируемых Scopus и WoS.

2. Основное содержание доклада

2.1 Выбор материалов и разработка подходов для создания гетероструктур

В работе выявлены общие закономерности строения наноструктурированных гетероструктур на основе металлов и полупроводников и полиэлектролитных слоев для создания систем с контролируемыми откликами на облучение или поляризацию, с химическими превращениями полиэлектролитных слоев при облучении системы ультрафиолетовым, видимым или инфракрасным светом, приложением напряжений к электродам и корреляций между химическим составом, структурой веществ и их свойствами. Выбраны полиэлектролитные структуры, которые можно активировать благодаря изменению рН раствора введением кислоты или щелочи, а в данной работе рН менялся за счет химических реакций на поверхности металла или полупроводника. Определено влияние межмолекулярных и межчастичных взаимодействий в растворах и их отклик на внешние воздействия [1-73].

На Рис. 1а представлены системы для создания структур с заданными свойствами. В работе сделан фокус на «умные» динамические материалы широкого круга задач: от компонентов для бионических устройств [4], систем для

преобразования солнечной энергии [7], самозалечивающихся материалов [11,15], до систем лабораторий-на-чипе и программируемых градиентных материалов [1,2]. Основным объектом являются неорганические структуры для управления молекулярными полиэлектролитными структурами.

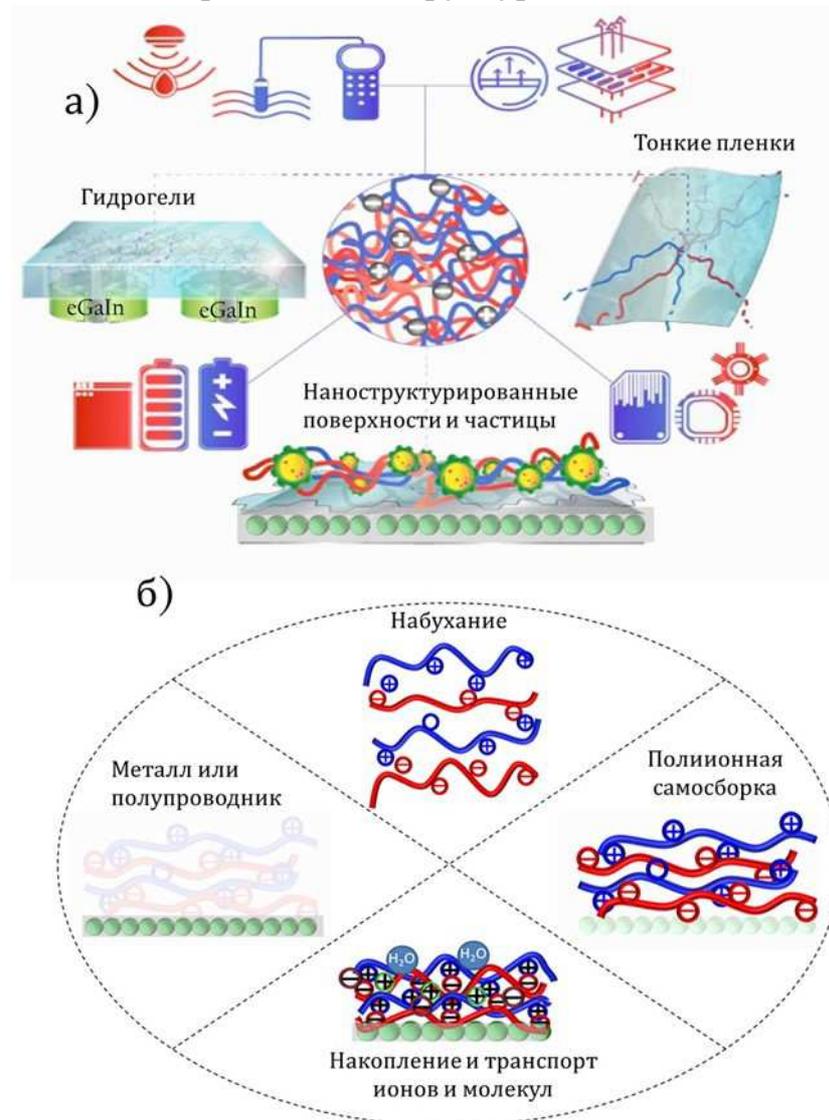


Рисунок 1. а) Системы, детально проанализированные в научном обзоре [1], где систематизированы работы автора доклада с 2016 по 2021 год, с анализом поведения систем молекулярно-упорядоченных мембран на основе полиэлектролитов для создания широкого круга функциональных материалов. б) Детальный анализ работ по созданию и изучению особенностей поведения наноструктурированных материалов можно увидеть в научном обзоре [5], там проанализированы работы до 2019 года, с фокусом на отклик системы на внешние воздействия, такие как изменение толщины покрытия, накопления и транспорта ионов, молекул и др.

Послойно осаждаемые методом LbL полиэлектролитные плёнки, нанесенные на металлические или полупроводниковые поверхности, могут «по

требованию» набухать с изменением толщины, жесткости, менять проницаемость для доставки активных веществ в режиме реального времени под действием света или изменения рН среды, изменения рН под действием света, влиять на транспорт ионов, что схематично показано на рисунке 1б.

Важен выбор каждого компонента для создания сложной системы. Большое внимание в работе уделялось созданию новых материалов с использованием современных методов наноструктурирования поверхности и малых частиц, синтеза полупроводниковых материалов: сонохимического окисления, анодирования. Так, на рисунке 2 представлены некоторые методы, использованные в работе, по получению фотоактивных систем на основе диоксида титана и характеризации фотоотклика от анодированной пленки TiO_2 .

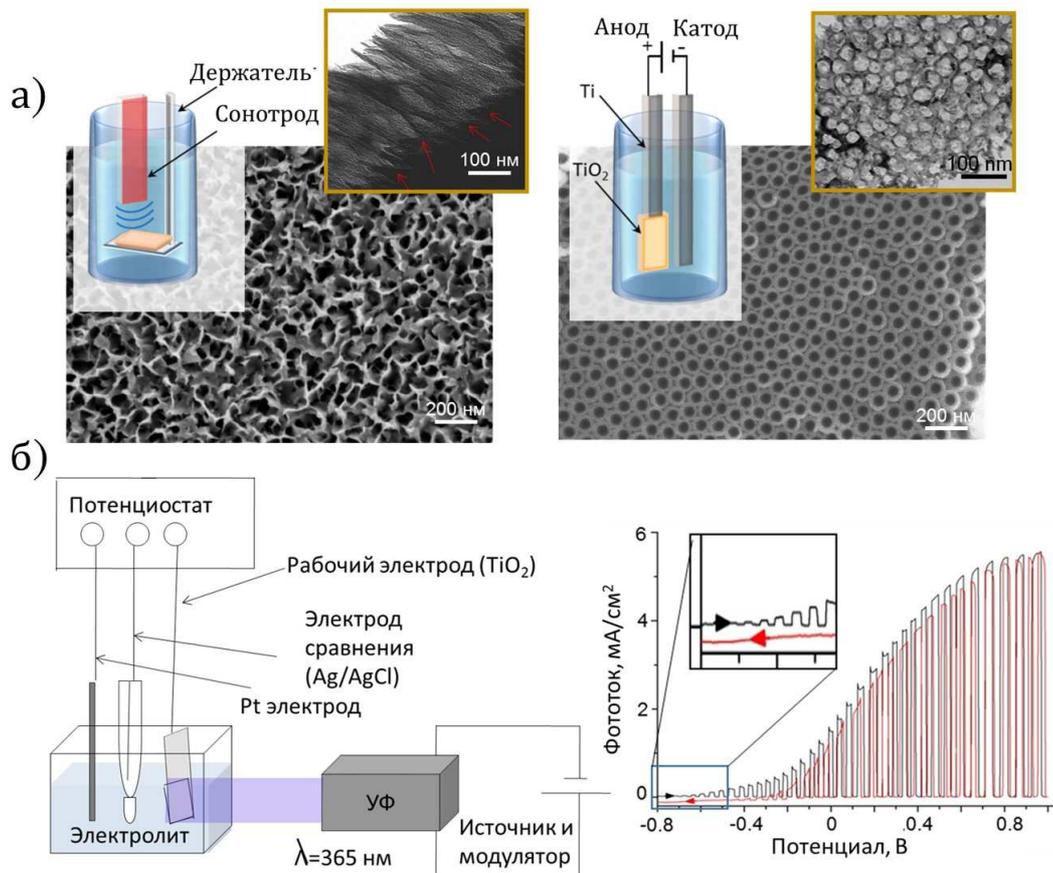


Рисунок 2. а) Схемы устройств, снимки сканирующей электронной микроскопии и среза просвечивающей электронной микроскопии поверхности титановой пластины (слева) после ее сонохимической обработки (в растворе 5М NaOH в течении 30 мин. при 140 Вт/см², 20 кГц) и (справа) анодирования (в электролите на основе этиленгликоля с добавлением 2 об. % воды и NH_4F 0,75 масс. % в течении 2 часов при 40 В, достигнутых со скоростью развертки потенциала 0,2 В/с). б) Схема «классической» установки для фотоэлектрохимических измерений и фототоки полученные с пластины анодированного титана, после ее прогрева при 450°C в течении 3 часов.

На рисунке 2 представлены, как пример, покрытия на основе диоксида титана, которые представляли особый интерес для создания имплантатов нового поколения. Ряд научных статей и отдельные научные обзоры [6, 16] посвящены принципам регулирования процессов адсорбции и десорбции биомолекул и клеток, формированию тканей на наноструктурированных подложках с выявлением закономерностей между структурой и их функциональным медицинским назначением.

Взаимодействие клеток человека и имплантатов на основе титана является актуальным вопросом регенеративной медицины. В настоящее время используются различные подходы для улучшения свойств титановых имплантов. Так, в нашей работе используются мезопористые покрытия на основе диоксида титана, полученные при электрохимической и сонохимической модификации титана, с целью улучшения биосовместимости, трибологических и коррозионных свойств поверхности имплантатов. Данный тип покрытий представляет собой «пену» диоксида титана, которая имитирует пористую структуру костной ткани, что способствует более прочному срастанию с тканями реципиента и снижает механическую нагрузку на стыке имплантата и органа. Кроме того, в поры мезопористых покрытий могут быть загружены биологически активные вещества, такие как факторы роста и гормоны. Такие системы обладают возможностью многокомпонентной загрузки и контролируемого высвобождения содержимого и могут использоваться с целью создания нового поколения имплантатов для инъекций стволовых клеток, клеточных вакцин, ткане-инженерных конструкций, а также позволяют проводить доклинические исследования с максимально точными результатами и минимальным количеством подопытных животных.

2.1.1 Преимущества сонохимического метода

С одной стороны, сонохимический синтез открывает возможность одностадийного синтеза мезопористых покрытий и частиц. С другой стороны, ультразвуковая обработка также используется для включения биоактивных молекул в мезопористые покрытия. Важно, чтобы методы наноструктурирования позволяли как поверхностную модификацию [25], так и модификацию микродефектов. Анализ формирования костной ткани на сонохимически модифицированной части пластины и, как контроль, немодифицированной поверхности с нативным оксидным слоем, показал, что проекция сформированной ткани в 5 раз выше на модифицированной части пластины. Более того, геометрия микродефектов с углами для формирования ткани в микродефектах позволяет регулировать направление роста клеток. Поверхностное состояние титановых имплантатов играет решающую роль в адгезии клеток [58]. Таким образом, процессы взаимодействия импланта и

биологической системы на микро- и наноуровне влияют на биосовместимость материала. На рисунке 3 представлены результаты работы по сонохимическому наноструктурированию поверхности алюминия с возможностью придания ей бактерицидных и антифунгальных свойств [73].

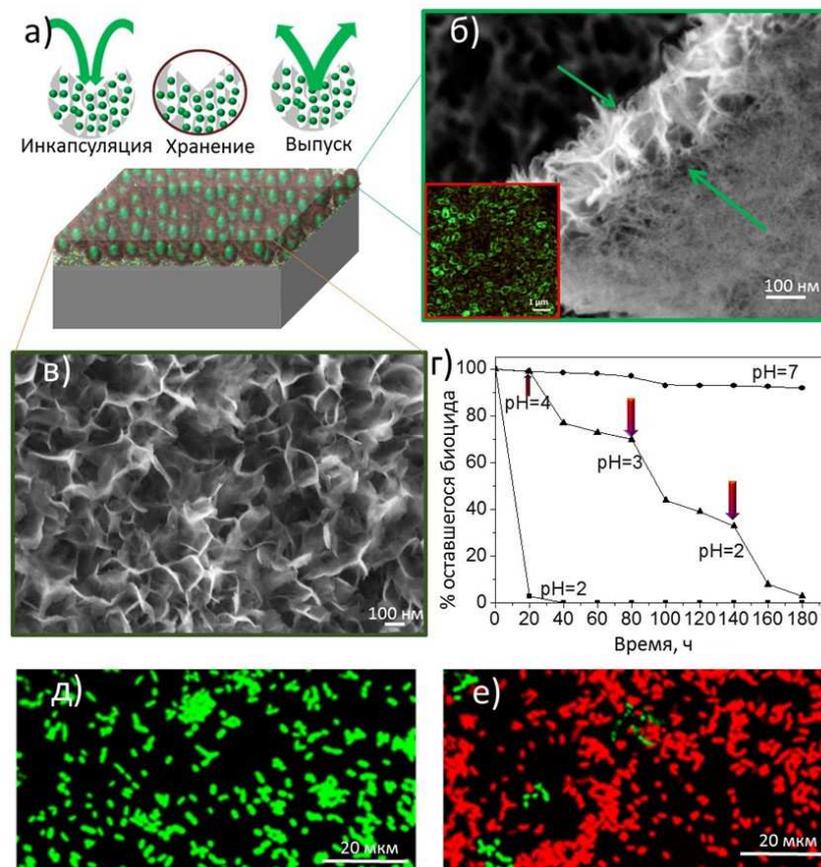


Рисунок 3. а) Схема инкапсуляции в пористом поверхностном слое активных биомолекул. б, в) Снимки электронной микроскопии алюминия после его сонохимической обработки (в водном растворе в течении 30 мин. при 57 Вт/см^2 , 20 кГц). На вставке б) показан флуоресцентный снимок поверхности с введенным доксорубицином и г) динамика его высвобождения из пористого поверхностного слоя при разных рН. д, е) Снимки конфокальной микроскопии *E. Coli* при ее деактивации на наноструктурированной поверхности содержащей 8-гидроксихиолин д) до его освобождения из пор, и е) после. Для визуализации использовали набор красителей, которые окрашивают живые бактерии зеленым и деактивированные красным. Адаптировано из [73].

Перспективной для ускорения остеоинтеграции является наноразмерная структура поверхности. Показано, что нанотопография особенным образом влияет на пролиферацию как остеобластов [47], так и стволовых клеток [38]. Ряд исследуемых систем был намного шире, нежели системы на основе диоксида титана. Отдельно методы сонохимического структурирования показаны как перспективные для формирования мезопористых систем на основе не только металлов [51, 72] и их сплавов [62, 71], но и кремния [68], а также гибридных

структур [59, 63, 65, 67, 69]. Возможно модифицирование стекол [66]. Для каждого из случаев формирования наноструктурированных подложек и частиц были изучены особенности процесса обработки во времени и материалы исследовались с использованием современных физико-химических методов, для выявления изменений морфологии частиц и покрытий, кристалличности, пористости и т.д.

По результатам исследований был опубликован ряд научных обзоров [9 и 10, 14] полезны для исследователей, которые работают в области физической химии – сонохимии. Многие зависимости выявлены впервые и вынесены в выводы и положения по защите.

Наноструктурированные поверхности и частицы перспективны для создания фотоуправляемых микродозаторных систем, что отражено в ряде научных статей и обобщено в отдельных научных обзорах [12, 13]. Выше приведен пример поверхностных капсул для введения активных малых молекул в пористый сонохимически полученный слой, который выпускает активные молекулы при изменении рН, в ответ на продукты метаболизма клеток и бактерий. Интерес представляло и создание капсул, которые можно открывать светом.

2.1.2 Принципы формирования полиэлектролитных оболочек

Научная идея при разработке фотоуправляемых капсул на основе диоксида титана состоит в том, чтобы использовать частицы мезопористого оксида в качестве каркасной основы капсулы и таким образом обеспечить надежное удерживание во внутреннем объеме полученной капсулы микронных (субмикронных) размеров и пленок не только высокомолекулярных, как в случае традиционных безъядерных полиэлектролитных капсул, но и низкомолекулярных веществ (рисунок 4). Нами были предложены методики формирования капсул, где удерживание инкапсулированного химического вещества возможно за счет: 1) его химического связывания с оксидными стенками ядра, что возможно для гидрофильных веществ, например таких как антибиотик доксорубицин; 2) формирования динамических комплексов активного инкапсулированного вещества; 3) формирования полиэлектролитной оболочки.

Более детально ниже будет обсуждаться случай формирования полиэлектролитной оболочки на мезопористом диоксиде титана и возможность управления проницаемостью оболочки при облучении системы благодаря фотореакциям на поверхности полупроводника.

В наших исследованиях было показано, что комбинирование мезопористого ядра и полиэлектролитной оболочки позволяет получать микродозаторные системы, капсулы, активные покрытия, способные удерживать в своем объеме широкий спектр низко- и умеренно-высокомолекулярных веществ, причем при

сохранении способности полиэлектролитной оболочки к химически-модулируемым конформационным превращениям, обеспечивающим ее открытие либо закрытие. Послойное осаждение полиэлектролитов легко контролировать по изменению потенциала поверхности, ζ -потенциала мезопористых частиц (рисунок 4б).

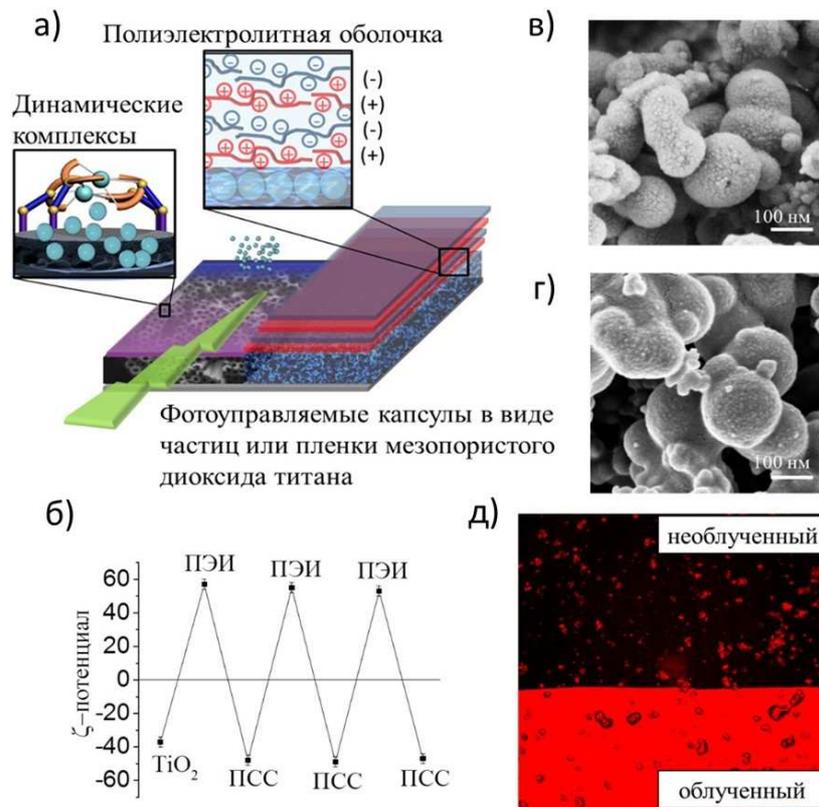


Рисунок 4. а) Мезопористый TiO₂ слой, частицы для создания микродозаторных систем, в которых пролонгированная инкапсуляция активных веществ возможна за счет их введения в поры и формирования на поверхности полиэлектролитной оболочки, либо нерастворимого комплекса активного вещества с химически подходящим агентом для создания нанопробок, либо LbL оболочки. Регулируемый выход активных веществ возможен при облучении системы за счет фотореакций на поверхности TiO₂. б) ζ -потенциал мезопористых частиц TiO₂ и его изменение при формировании полиэлектролитной оболочки последовательным нанесением противоположно заряженных полимеров полиэтиленimina (ПЭИ) и полистиролсульфоната (ПСС) для создания капсул структуры TiO₂/ПЭИ/ПСС/ПЭИ/ПСС/ПЭИ/ПСС (TiO₂/(ПЭИ/ПСС)₃). в,г) Снимки сканирующей электронной микроскопии мезопористых частиц TiO₂ (в) до и (г) после формирования полиэлектролитной оболочки. д) Снимок флуоресцентной конфокальной микроскопии поверхности с капсулами TiO₂/(ПЭИ/ПСС)₂, содержащими краситель Родамин бЖ, после облучения части поверхности ультрафиолетовым (УФ) лазером: капсулы на облученном участке открылись при облучении и выпустили краситель, капсулы на необлученном участке сохранили краситель.

Так изменение ζ -потенциала мезопористых частиц TiO_2 и его изменение при формировании полиэлектролитной оболочки последовательным нанесением противоположно заряженных полимеров полиэтиленimina (ПЭИ) и полистиролсульфоната (ПСС) для создания капсул структуры $\text{TiO}_2/\text{ПЭИ}/\text{ПСС}/\text{ПЭИ}/\text{ПСС}/\text{ПЭИ}/\text{ПСС}$ ($\text{TiO}_2/(\text{ПЭИ}/\text{ПСС})_3$) контролировали слой за слоем. Интересно отметить, что нанесение слоев из растворов различных pH, например для ПЭИ pH 6 или 9, приводят к формированию слоев различной толщины и степени протонирования, толще (3-4 нм) при pH = 9, менее протонированная структура; и тоньше (1-2 нм) при pH = 6, что определяли на гладких поверхностях методами эллипсометрии и пьезоэлектрического взвешивания (QCM). Возможно подобрать реакции и для осаждения однозарядных оболочек [19].

Важным фактором является ионная сила раствора осаждения полиэлектролита, так, слои, осажденные из 0,1 М и 1,0 М растворов NaCl, также отличаются толщиной и шероховатостью, что исследовано методом атомной силовой микроскопии. Концентрация полиэлектролита и его молекулярный вес, конформация (линейная, разветвленная как для ПЭИ), безусловно, также играют важную роль в определении свойств полиэлектролитной оболочки. Обычно при осаждении полиэлектролитов используют их разбавленные растворы, например, для представленного случая формирования ПЭИ/ПСС оболочки (рисунок 4) использовали водные растворы полиэлектролитов с концентрацией 2 мг/мл.

Как уже было отмечено, интерес к капсулам с полиэлектролитными оболочками связан с изменением их проницаемости при изменении внешних условий, что позволяет заполнять и опорожнять указанные капсулы, используя простые химические манипуляции. Среди возможных внешних факторов управления капсулами можно отметить те, которые на сегодняшний день находят наиболее широкое применение для формирования нового поколения «умных» материалов, это pH, изменение температуры, облучение, биохимические процессы при метаболизме клеток.

Среди отмеченных факторов наиболее удобным для локального управления опорожнением капсул является облучение, где можно контролировать интенсивность и длительность, локализацию облучения. Однако обычные полиэлектролиты нечувствительны к свету, поэтому, предложенная концепция комбинирования фоточувствительного TiO_2 и полиэлектролитной оболочки - перспективный подход. Было показано, что при облучении капсул $\text{TiO}_2/(\text{ПЭИ}/\text{ПСС})_2$ (рисунок 4д), содержащих краситель Родамин 6Ж, после облучения части поверхности ультрафиолетовым (УФ) лазером, капсулы на облученном участке открылись при облучении и выпустили краситель, а капсулы на необлученном участке сохранили краситель.

2.2 Исследование механизма фотоактивированного изменения pH в приэлектродной области

До недавнего времени механизм открытия полиэлектролитной оболочки был непонятен, и предположительно мог основываться на: 1) необратимой фотокаталитической деградации полиэлектролитов на диоксиде титана; 2) локальном изменении pH при облучении за счет фотореакций. Так, под действием света на TiO_2 генерируются электрон – дырочные пары (рисунок 5), реагирующие с молекулами воды и поверхностными $-\text{OH}$ группами с образованием H^+ и OH^- , либо с адсорбированными молекулами полиэлектролитов.

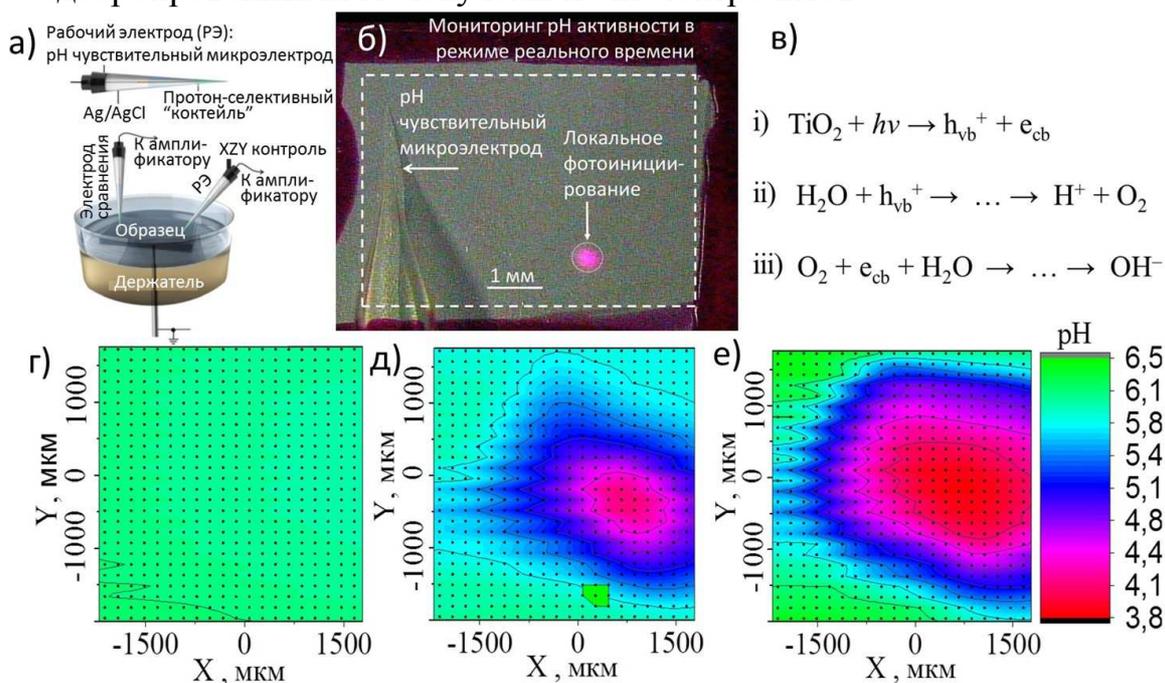


Рисунок 5. а) Схема устройства ячейки для локального метода сканирующего ион-селективного электрода (СИЭ). б) Снимок поверхности диоксида титана с указанием точки локального инициирования фотореакции на его поверхности. в) Серия фотокаталитических реакций, приводящая к изменению pH поверхности. г-е) Карты pH поверхностной активности анодированного TiO_2 слоя, полученные при ее сканировании методом СИЭ (г) до, (д,е) во время ее облучения локальным сфокусированным УФ, (д) без, и (е) при поляризации. Адаптировано из [57].

При этом часть электронов и дырок может подвергаться рекомбинации в объеме или на поверхности TiO_2 . Было показано, что для эффективного протекания относительно быстрой (до 20 мин.) фотокаталитической деградации полиэлектролитов необходимы высокие дозы УФ-облучения (более 15 Вт/см^2). Однако, открытие капсул было замечено даже при непродолжительном (менее 1 мин.) УФ-облучении низкой интенсивности (менее 5 мВт/см^2) и при облучении видимым светом ($\lambda > 390 \text{ нм}$). Таким образом, можно заключить, что при низких дозах облучения более вероятен механизм открытия полиэлектролитной

оболочки на диоксиде титана, за счет локального изменения рН при облучении. Данный факт также был подтвержден локальным методом сканирующего ион-селективного электрода (СИЭ), рисунок 5.

Измерения СИЭ проводились с использованием стеклянных капиллярных микроэлектродов с диаметром 2 мкм, изготовленных из капилляров из боросиликатного стекла с внешним диаметром 1,5 мм. Капилляры силанизировали, вводя 200 мкл N, N-диметилтриметилсилиламина в стеклянную камеру во время их отжига при 200°C. Капилляры заполняли жидкой протонно-селективной мембраной на основе ион селективных коктейлей (Hydrogen Ionophore Cocktail I, Sigma Aldrich) и внутренним раствором 0,1 М КСl + 0,01 М КН₂РO₄ с Ag/AgCl проволокой внутри. Хлорсеребряный электрод также использовали в качестве внешнего электрода сравнения. рН-селективные микроэлектроды были откалиброваны с использованием буферных растворов для рН в диапазоне от 3 до 8. Локальная концентрация Н⁺ изучалась на высоте от 25 до 500 мкм (100 мкм в большинстве экспериментов) над поверхностью образца. Время сбора данных для каждой точки данных СИЭ составляло 2,5 с.

Представленная на рисунке 5д карта рН поверхностной активности TiO₂ слоя показала, что действительно под действием света небольшой интенсивности (~5 мВт/см²) облучения заметно значительное подкисление в зоне облучения. Так, рН за 1 мин. падает до рН < 4, что достаточно для конформационных изменений полиэлектролитной оболочки с изменением ее проницаемости. Стимулирование фотореакциями изменения рН возможно при поляризации диоксида титана, т.е. уменьшения рекомбинационных процессов, что видно на карте активности при поляризации, на рисунке 5е.

Измерения циклов включения-выключения (рисунок 6а) показывают четко определенный фотоотклик после включения и выключения света. Для модуляции рН светом важно понимать какие фотоинициированные процессы на TiO₂ приводят к превращению света в изменение рН, включая локализацию эффекта. СИЭ является одним из предложенных в работе методов, впервые использованных для изучения фото процессов при локальном облучении с возможностью мониторинга рН в точке (рисунок 6а), в определенном направлении по поверхности (рисунок 6б), и от поверхности (рисунок 6в) без введения в систему дополнительных красителей.

Интересно, что в точке облучения на изучаемой поверхности анодированного TiO₂, генерация Н⁺ очень выражена. Ионы ОН⁻ могут генерироваться на некотором расстоянии от точки облучения и при релаксации происходит реакция нейтрализации. Такие градиенты рН и протонная «накачка» на TiO₂ важны для различных химических и биологических сетей. Интересны изменения градиентов рН с перспективой создания ионных потоков для программирования биопленок, и управления наномашинами. Микромасштабные

градиенты рН в открытых системах открывают новые возможности для реакции на поверхности, возможности идентификации и переноса белков и других молекул и ионов.

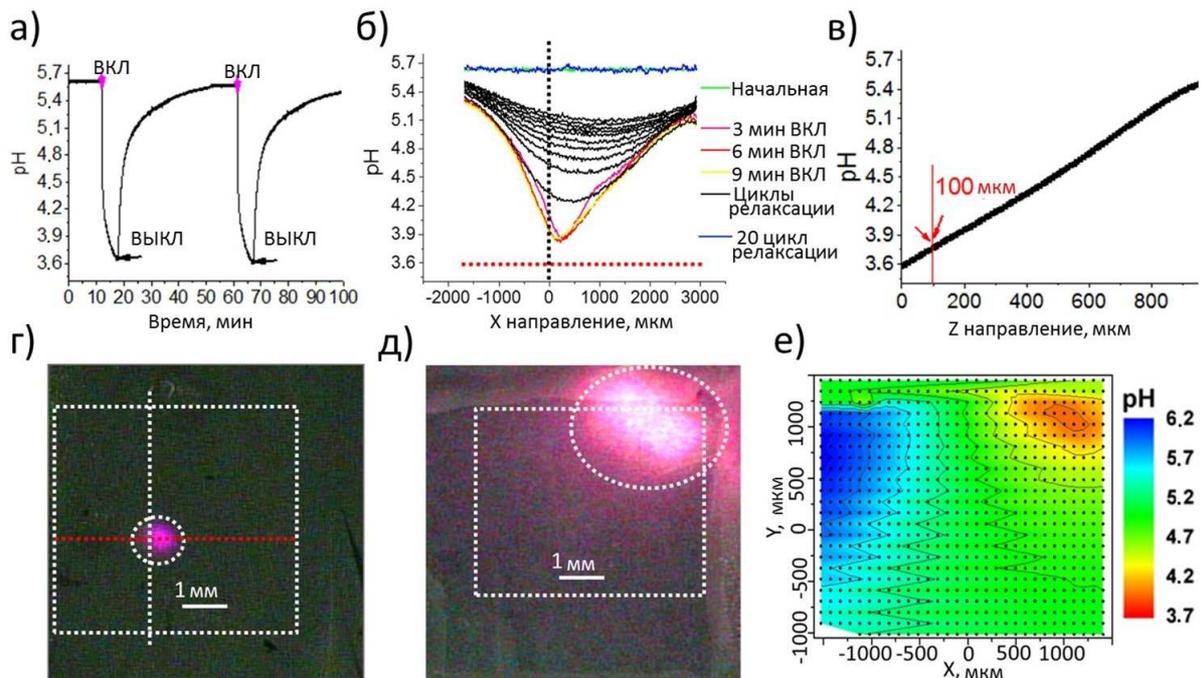


Рисунок 6. СИЭ позволяет контролировать изменения рН а) в точке облучения, в конкретном направлении: показано б) X направление и в) Z направления при изучении поверхности г) с контролем положения облученного участка. д-е) Изменение точки облучения приводит к перераспределению рН градиента по поверхности. Измерение в точке и при сканировании по X направлению проводили на высоте 100 мкм от поверхности. Адаптировано [50].

2.3 Общая ионная активность и разделение в пространстве одной реакционной зоны областей с различными значениями рН

Использование техники сканирующего вибрирующего электрода (СВЭ) (рисунок 7), позволяет контролировать общую плотность ионного тока в растворе, индуцированную фотоэлектрохимическими процессами на поверхности TiO_2 под действием локального облучения (Рисунок 7с) УФ (365 нм) диодом низкой интенсивности (около 5 мВт/см^2). В качестве вибрационного зонда использовался изолированный Pt-Ir микрозонд (рисунок 7б (вставка)). Прибор измеряет разность потенциалов между двумя точками, находящимися на расстоянии Δr друг от друга – крайними точками вибрации зонда. Это осуществляется с помощью вибрирующего (с амплитудой Δr) зонда, сканирующего поверхность образца. Перед использованием зонд платинизировали в растворе хлорида платины для получения шарика платиновой черни небольшого диаметра на его открытом конце. Раствор для покрытия содержал 18 мл дистиллированной воды, 0,2 мл 1 весс. % раствора ацетата свинца, 2,0 мл 10 весс. % хлорида платины ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$). Платинизацию

проводили путем пропускания тока 200-800 нА через Pt-Ir микрозонд в описанном выше растворе до того момента, когда на конце электрода не образовывался платиновый сферический наконечник диаметром 30 мкм. При измерениях зонд вибрировал перпендикулярно поверхности образца на высоте 150 мкм. Амплитуда колебаний составляла 30 мкм, при этом зонд вибрировал с частотой 136 Гц. Также в раствор был опущен платиновый электрод сравнения. Данные пересчитывались с учетом проводимости раствора в величины ионных токов.

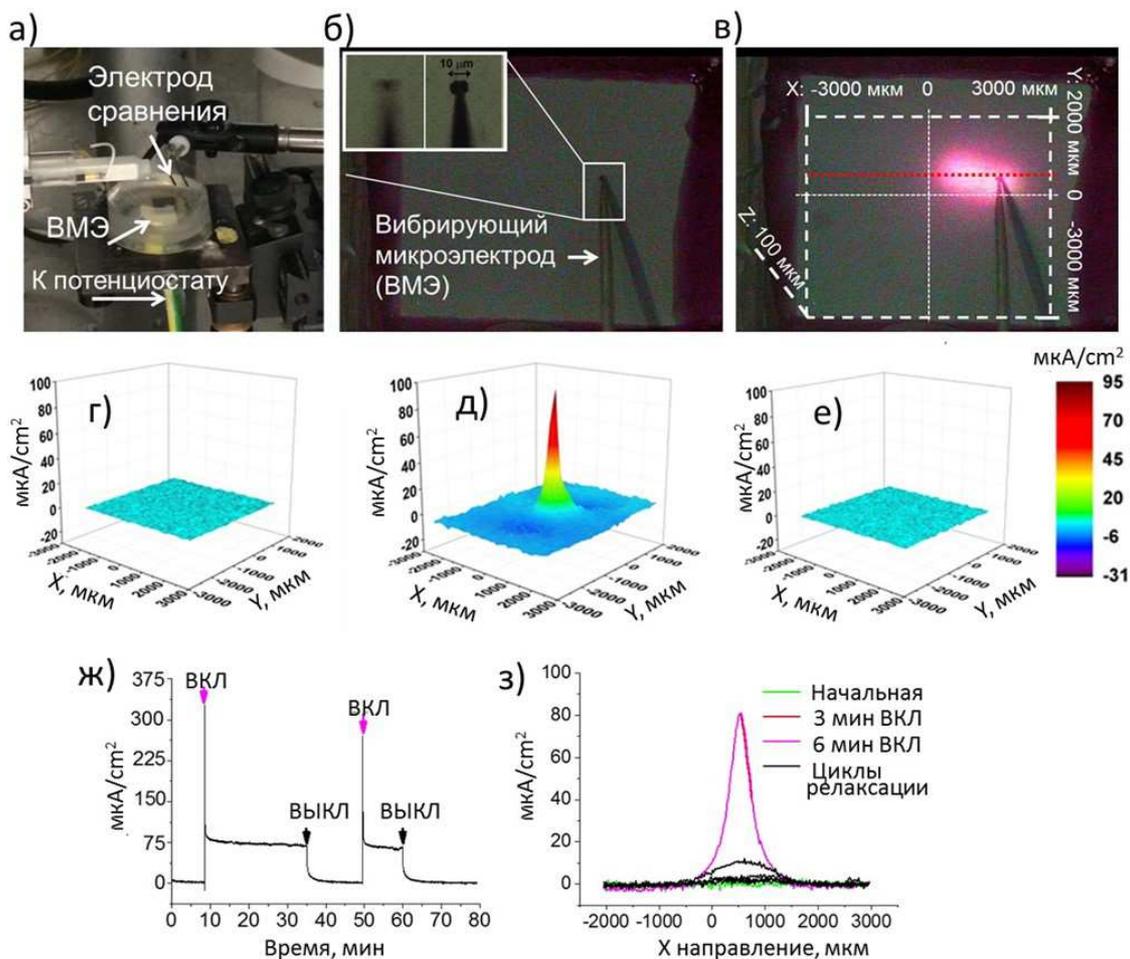


Рисунок 7. Метод сканирующего вибрирующего электрода (СВЭ) измерения плотности ионного тока в электролите. а) Снимок ячейки для СВЭ для анализа локальных плотностей тока в электролите, связанных с фототоками, генерируемыми на TiO_2 ; б) образец с виброзондовым электродом до облучения; и в) образец с расположением карт (белые линии), измерениями линии (красная линия) и место облучения (яркое пятно в центре образца). г-е) Карты СВЭ для TiO_2 г) до облучения, д) во время локального облучения и е) после облучения (после 5 мин. релаксации). (ж) Плотность ионного тока в электролите над облучаемым пятном. з) Плотность тока, измеренная при сканировании по линиям в направлении X, каждые 3 мин. до, во время и после облучения. Измерения проводились в 0,05 М растворе Na_2SO_4 .

Адаптировано из [50].

Метод СВЭ позволяет в различных режимах контролировать локальные ионные токи, позиционируя вибрирующий микрозонд соответствующим образом. Поверхность можно картировать до облучения (рисунок 7г), во время облучения (рисунок 7д) и после облучения (рисунок 7е). Распределение ионного тока контролируется в зависимости от местоположения пятна облучения. Измерения циклов включения-выключения показывают четко определенный фотоотклик. В точке облучения (рисунок 7ж), после включения освещения наблюдается быстрый всплеск фототока, а затем его величина выходит на плато. На представленном образце точное значение в центре при стационарном режиме 80 мкА/см^2 . Отчетливо наблюдается быстрый и равномерный отклик фототока при включении. Темновой ток быстро достигается после прекращения облучения. В стационарном режиме включенного света могут быть измерены линия плотности тока, развертки и карты плотности токов. Можно также сканировать поверхность в выбранном направлении. Так, при сканировании в направлении X (штриховая красная линия (рисунок 7в) были записаны распределения токов во время и после выключения облучения, а также релаксация тока с промежутком в 3 мин. После выключения облучения плотность тока падает до 10 мкА/см^2 . Через 6 мин. после выключения облучения фототок не обнаруживается.

Интересной возможностью является управление пространственным распределением токов в одной ячейке, что показано на рисунке 8. Два электрода TiO_2 , электрически соединенных друг с другом, позволяют контролировать профили градиента рН с более выраженными областями подкисления на облучаемом электроде.

Электро- и фотоэлектрохимические ионные градиенты интересны в таком направлении инфохимии как ионроника - это развивающаяся технология, основанная на использовании ионов в качестве носителей сигналов [2, 4]. Развитие этого подхода способствует переходу к биомиметическим вычислениям и разработке таких технологий как носимая и имплантируемая электроника. Передача сигналов с помощью ионов в водных растворах, открывает перспективы связи с живыми объектами (клетками, бактериями), восприимчивыми к ионным сигналам.

В работе была продемонстрирована концепция осуществления логических операций с использованием ионов в качестве сигналов. Так, на рисунке 9 показано, что при приложении положительного и отрицательного потенциалов к электродам можно проводить окислительно-восстановительные процессы, связанные с изменением рН (например, окисление гидрохинона) на конкретных электродах с определенной интенсивностью.

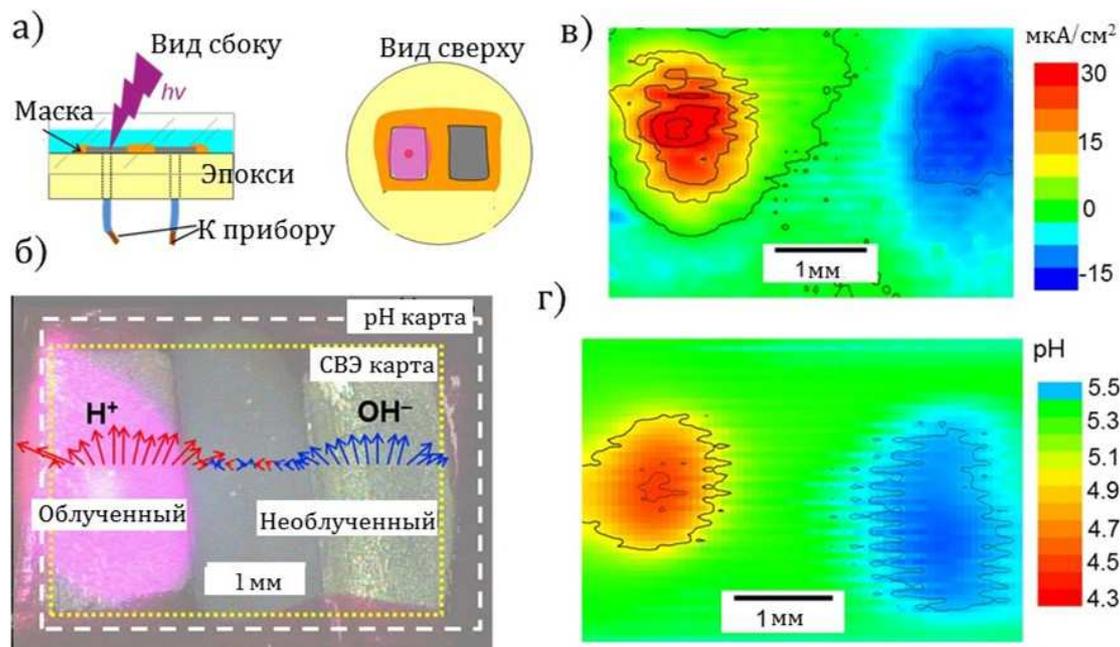


Рисунок 8. а) Схема электрохимической ячейки, используемой для изучения локальных изменений в электролите, для пространственного разделения ионных градиентов на TiO_2 . б) Снимок, указывающий какие зоны сканировали методами СВЭ и СИЭ. Стрелки представляют собой 2D-векторы плотности тока, измеренной СВЭ, связанной с окислительно-восстановительными реакциями: окисления (красные) и реакции восстановления (синий). Желтая пунктирная область соответствует карте СВЭ, представленной на в), а белая область указывает на область pH карты, представленной на г). Поверхность сканировали на высоте 100 мкм в 0,05 М растворе Na_2SO_4 . Адаптировано из [50].

Процессы окисления и восстановления, таким образом, могут быть пространственно разделены. В результате могут быть реализованы различные распределения кислотных и основных областей в растворе.

2.4 Влияние полиэлектролитов разной nanoархитектуры на ионную активность и перспективы ионных логических вентилях

Поляризация электродов была использована в качестве входящих сигналов, а pH раствора в области раствора, прилегающей к электродам, как выходной сигнал для реализации логических вычислений с помощью ионного устройства (рисунок 9) [35]. Также были предложены фотоактивируемые устройства [26].

На основе системы из двух микроэлектродов была сконструирована система, выполняющая простое логическое вычисление и создающая pH-градиент, соответствующий логике 'И' (рисунок 9а).

Потенциал разомкнутой цепи, приложенный к электроду (рисунок 9б), был обозначен как входящий сигнал «0», а потенциал окисления гидрохинона как входящий сигнал «1». Кислотность раствора между электродами считывалась как выходной сигнал. Значение pH ниже порогового значения pH 5 обозначали как

выходной сигнал «1», а значения выше - «0». Когда оба электрода неполяризованы, то есть оба входящих сигнала «0», ионные потоки не запускаются, в результате в приэлектродной области pH раствора остается нейтральным, и выходной сигнал – «0» (рисунок 9в). Если только один из электродов поляризован, результирующий градиент pH недостаточно выражен и pH в приэлектродной области остается выше 5. Следовательно, выходной сигнал в этом случае равен «0» (рисунок 9г). Если оба входных электрода поляризованы, протонные градиенты, распространяющиеся от двух электродов, доводят pH в приэлектродной области до достаточно кислых значений – ниже 5, давая выходящий сигнал «1» (рисунок 9д).

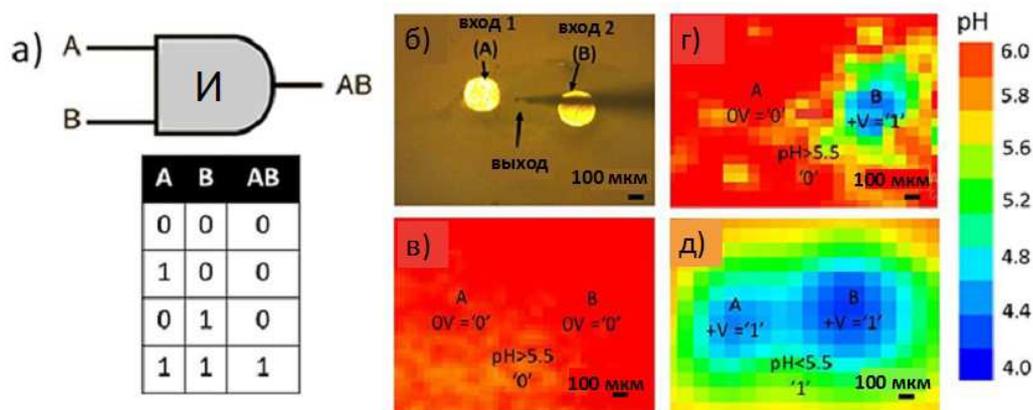


Рисунок 9. а) Логический вентиль ‘И’ и таблица истинности, б) система из двух электродов, в–д) карты pH, полученные методом СИЭ, вблизи поверхности двух электродов в растворе гидрохинона во время поляризации электродов в различных режимах и интерпретация с точки зрения логического вентиля ‘И’.

Адаптировано из [35].

Исследование процессов, протекающих при окислении гидрохинона на микроэлектродах (диаметр 100 мкм), позволяет смоделировать процессы, происходящие при фотоэлектрохимическом получении протонов при локальном освещении фотоэлектродов.

На протекание электродной реакции сильно влияет микроструктура поверхности электрода. На поверхность микроэлектродов наносили слои полиэлектролитов и изучали их влияние на электродный процесс.

Была проведена реакция электрохимического окисления 60 мМ гидрохинона в 150 мМ растворе KNO_3 на платиновом микроэлектроде, с круговым сечением диаметра 150 мкм в контакте с раствором. Поверхность платинового электрода (рисунок 10) была затем модифицирована слоями поликатиона ПЭИ и полианиона ПСС.

Анодная активность платинового электрода, измеренная с помощью СВЭ при пропускании тока в 90 нА, была выше для электрода с полиэлектролитным покрытием ($90-100 \text{ мкА/см}^2$) (рисунок 10 б-г), по сравнению с платиновым

электродом без такого покрытия ($70-80 \text{ мкА/см}^2$) (рисунок 10а). Стоит отметить, что если последним слоем на поверхность электрода нанесен поликатион ПЭИ, наблюдается более выраженная анодная активность (рисунок 10 б, г).

Аналогичная ситуация наблюдалась и для катодной активности. Платиновый электрод без полиэлектролитного покрытия демонстрировал катодную активность порядка -70 мкА/см^2 при отрицательной поляризации (-90 нА) (рисунок 10д), которая возрастала до $-90-100 \text{ мкА/см}^2$ после нанесения слоя поликатиона ПЭИ (рисунок 10 е-з).

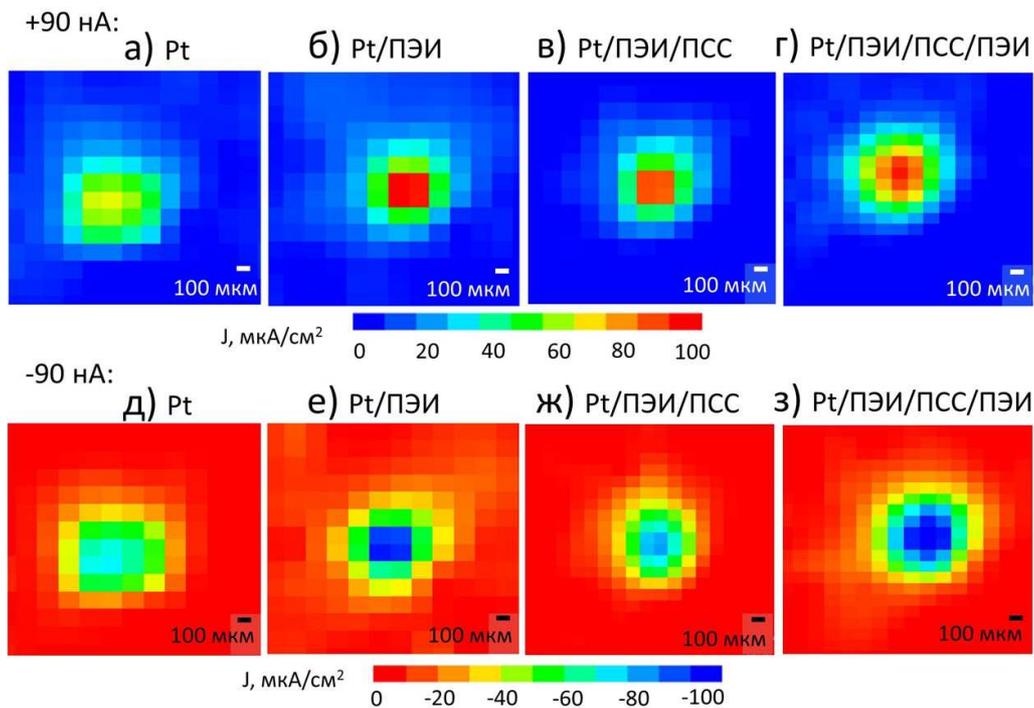


Рисунок 10. а-г) Ионные токи над поверхностью положительно поляризованного ($+90 \text{ нА}$) а) Pt-электрода, б) Pt-электрода, покрытого слоем ПЭИ, в) Pt-электрода, покрытого слоями ПЭИ/ПСС, г) Pt-электрода покрытого слоями ПЭИ/ПСС/ПЭИ. д-з) Ионные токи в растворе над поверхностью отрицательно поляризованного (-90 нА) а) Pt-электрода, б) Pt-электрода, покрытого слоем ПЭИ, в) Pt-электрода покрытого слоями ПЭИ/ПСС, г) Pt-электрода покрытого слоями ПЭИ/ПСС/ПЭИ. Измерения проводили в растворе 60 мМ гидрохинона в 150 мМ KNO_3 . Адаптировано из [35].

2.5 Сравнительный анализ покрытий на основе диоксида титана при нанесении нанослоев полиэлектролитов, включая липидный слоя и расчет энтропийного фактора Шеннона на основе карт pH

Полиионные мембраны состава $(\text{ПСС/ПЭИ})_3$, а также мембраны дополненные липидным слоем $(\text{ПСС/ПЭИ})_3/\text{ЛС}$, были нанесены на фотоактивный слой TiO_2 . Полиионная мембрана наносилась методом LbL. Липидный слой (ЛС) наносили осаждением на верхний положительный слой ПЭИ, отрицательно заряженных липидных везикул в нейтральной среде, которые уже формировали

липидный слой на поверхности. Как видно из анализа краевого угла (рисунок 11), осаждение липидного слоя на поверхность наноструктурированного анодированного TiO_2 , модифицированного полиэлектролитами, обеспечивает лучшую смачиваемость композита $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3/\text{ЛС}$ по сравнению с $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3$, поскольку при формировании липидного слоя гидрофобные углеводородные цепи липидных молекул оказываются внутри бислоя, а гидрофильные заряженные группы - снаружи.

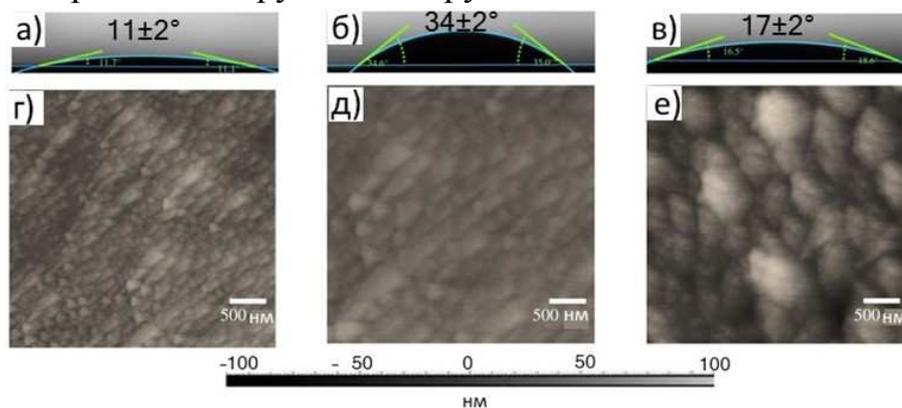


Рисунок 11. а-в) Краевой угол смачивания и г-е) атомно-силовые изображения (АСМ) образца а, г) TiO_2 , б, д) $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3$, и в, е) $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3/\text{ЛС}$.
Адаптировано из [27].

На рисунке 11 также показаны АСМ-изображения поверхности анодированного TiO_2 , покрытого полиэлектролитами, до адсорбции и после адсорбции липидного слоя. Следует отметить, что покрытая липидным слоем поверхность характеризуется большей шероховатостью, чем поверхность, покрытая только полиэлектролитами, наиболее вероятное объяснение этого факта заключается в том, что наблюдаемые особенности рельефа поверхности - это липидные агломерации.

Образование липидного бислоя подтверждается и данными кварцевого пьезокристаллического микровзвешивания. Инъекция суспензии липидных везикул приводит к сдвигу частоты на -30 Гц с последующим увеличением на 10 Гц и увеличению рассеяния энергии с последующим уменьшением, что соответствует адсорбции везикул с образованием сильно шероховатой поверхности и последующему их разрыву с выходом раствора из внутренней полости везикулы и образованием участков гладкого бислоя.

Чтобы исследовать динамику процессов, происходящих вблизи поверхности $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3$ и $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3/\text{ЛС}$ в сравнении с TiO_2 при освещении, использовали методы СВЭ и СИЭ (рисунок 12). Полиэлектролитная мембрана состава $(\text{ПСС/ПЭИ})_3$ значительно увеличивает фотоиницируемые токи, измеренные СВЭ, от 120 до 320 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Этого же эффекта можно достичь и на металлических подложках при их поляризации [35]. Карта pH согласуется с пространственным распределением величины ионного тока. Локальный pH

внутри облученной области $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3$ падает примерно с 7 до менее 4. При этом область, в которой происходит снижение pH вблизи освещенной поверхности $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3$ характеризуется большей локализацией по сравнению с чистым TiO_2 .

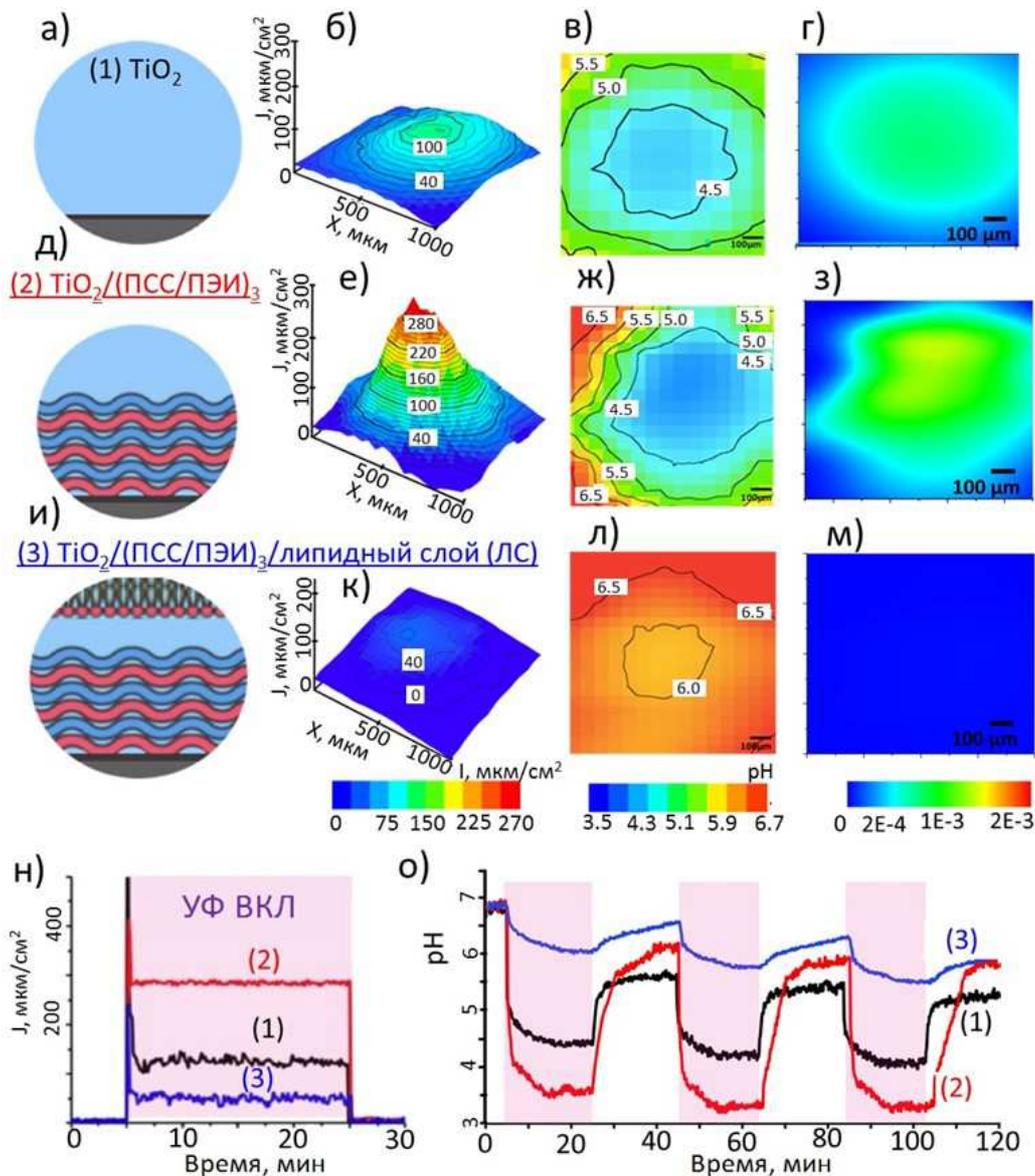


Рисунок 12. а-м) Схематическое изображение поверхности фотоэлектродов, карты СВЭ анодной активности, карты СИЭ pH вблизи поверхности фотоэлектродов для а-в) TiO_2 , д-ж) $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3$ и и-л) $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3/$ липидный слой (ЛБ) при облучении; г,з,м) пересчет карт pH в энтропию Шеннона. н, о) Временная эволюция н) ионного тока и о) pH, вблизи поверхности TiO_2 (1), $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3$ (2) и $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3/$ ЛБ (3) при включении и выключении локального облучения внутри облученного пятна. Измерения в 0,05 М растворе NaCl. Адаптировано из [27].

Липидный слой, осажденный на поверхность фотоэлектрода $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3$, почти полностью подавляет ионные токи над поверхностью.

Чтобы исследовать динамику процессов, происходящих вблизи поверхности TiO_2 , $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3$ и $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3/\text{ЛС}$ при освещении, проводили измерения во времени режимов включения-выключения освещения в одной точке внутри облучаемого пятна (рисунок 11н,о). Рисунок 11н демонстрирует быстрый отклик фототока в тот момент, когда включается облучение с последующей стабилизацией до некоторого стабильного значения. При выключении облучения плотность тока мгновенно возвращается к темновым значениям. Значение установившейся плотности тока над поверхностью для $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3$ в два раза выше, чем для чистого TiO_2 , а для $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3/\text{ЛС}$ - вдвое ниже [27]. Рисунок 11 (нижний левый) демонстрирует изменение рН в течение нескольких циклов включения и выключения облучения от начального нейтрального (рН = 7) до возможного изменения в кислую область (до рН = 4).

Для TiO_2 , а также для $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3$, рН быстро падает при включении облучения, а затем постепенно уменьшается еще в течение следующих 10 минут, стабилизируясь на уровне примерно 4-4,5 и 3,5-4 соответственно. При выключении значения рН начинают расти. После 20 минут в «темноте» локальная концентрация протонов вблизи облучаемой области уменьшается до значений рН 5,5-6 для чистого TiO_2 и 6-6,5 для $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3$. Таким образом, $\text{TiO}_2/(\text{ПСС/ПЭИ})_3$ может обеспечить платформу для обратимых манипуляций с рН-чувствительным веществом на своей поверхности.

Было проведено (рисунок 12) соотнесение карт рН активности с величиной энтропии по Шеннону. Эта величина является мерой непредсказуемости состояния, что эквивалентно количеству информации, которое несет это состояние. Поскольку ионы являются хорошими кандидатами для проведения биомиметических расчетов, потоки ионов, полученные электрохимически, были рассмотрены с точки зрения энтропии Шеннона.

Энтропия Шеннона определяется как:

$$S = -\sum_{i=1}^n p_i \log_2 p_i \quad (\text{I})$$

где p_i - вероятность некоторого состояния системы, $0 \leq p_i \leq 1$, связана с вероятностью некоторой ориентации молекулярного диполя или электрического заряда в случае электрических систем, ориентацией электронного спина или магнитной поляризацией в магнитных системах, конкретным состоянием фотонов в оптических системах или концентрацией химических веществ. Для системы H^+ , OH^- и недиссоциированной воды, p рассчитывалась как вероятности того, что наблюдаемый ион является ионом H^+ или OH^- . По концентрации ионов можно рассчитать вероятности обнаружения протона или гидроксид-иона p_{H} и p_{OH} в конкретной точке и вычислить соответствующий вклад в энтропию Шеннона. Следовательно, энтропия Шеннона, связанная с измеренным рН в определенной области, может быть рассчитана в соответствии с уравнением:

$$S = -(p_H \log_2 p_H + p_{OH} \log_2 p_{OH} + (1-p_{OH}-p_H) \log_2(1-p_{OH}-p_H)) \quad (\text{II})$$

Последний член учитывает вклад других молекул, которые не измеряются в эксперименте (в данном случае H_2O).

Вероятность обнаружения протона, гидроксид-иона или недиссоциированной воды в растворе зависит от концентрации протонов, то есть pH:

$$p_H = C_H/C_0 = 10^{-pH} \quad (\text{III})$$

где $C_0 = 1 \text{ M}$ – нормализующая концентрация. Для OH^- анионов имеем:

$$p_{OH} = C_{OH}/C_0 = 10^{-pOH} = 10^{pH-14} \quad (\text{IV})$$

поскольку $pH + pOH = 14$ в водных растворах и $p_{H_2O} = 1-p_H-p_{OH}$. Подстановкой этих выражения для p в уравнение (II) получаем вклад в энтропию Шеннона, связанный с pH измеренном в малом объеме:

$$S = -(10^{-pH} \log_2 10^{-pH} + 10^{pH-14} \log_2 10^{pH-14} + (1-10^{pH-14}-10^{-pH}) \log_2(1-10^{pH-14}-10^{-pH})) \quad (\text{V})$$

Первые два члена уравнения (V) связаны с подсистемами протонов и гидроксид ионов, а последний - с подсистемой недиссоциированных молекул воды. Вблизи нейтрального значения pH последний член дает около 6% суммы, в то время как основной вклад обеспечивают первые два:

$$S \approx -(10^{-pH} \log_2 10^{-pH} + 10^{pH-14} \log_2 10^{pH-14}) \quad (\text{VI})$$

Формула (VI) была использована для оценки энтропии распределений протонов, полученных при пересчете pH карты СИЭ в карту энтропии Шеннона.

2.6 Обратимость адсорбции липидного слоя и инкапсуляции окислительно-восстановительных комплексов

Методом электрохимической импедансной спектроскопии была изучена динамика липидного слоя на поверхности $TiO_2/(PSS/PЭИ)_3$ под воздействием облучения (рисунок 13а). Интересной особенностью поведения липидного слоя для системы $TiO_2/(PSS/PЭИ)_3/ЛС$ является возможность его перезарядки за счет адсорбции фотогенерируемых протонов на фосфатных группах. При этом слой заряжается положительно и происходит его обратимая десорбция (рисунок 13б). Во время релаксации в темноте импеданс-характеристики $TiO_2/(PSS/PЭИ)_3/ЛС$ постепенно возвращаются к исходным значениям. Таким образом, обратимый отрыв липидной мембраны от подложки $TiO_2/(PSS/PЭИ)_3$ может быть осуществлен путем чередования периодов облучения и релаксации в «темноте».

Для инкапсуляции электроактивного зонда $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ внутрь полиэлектролитных слоев на поверхности TiO_2 под липидным слоем после каждого слоя ПСС образец погружали в 0,5 мМ раствор $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ в 0,5 М NaCl на 20 минут под вакуумом. В фотоэлектрохимических экспериментах подложки TiO_2 [27], покрытые липидным слоем и/или полиионной сборкой, использовались в качестве рабочих электродов, Pt-проволока использовалась в качестве противоиэлектрода, а Ag/AgCl служил электродом сравнения. Изменение потенциала от -1 до 1 В проводили циклически со скоростью сканирования 70 мВ/с в 0,5 М NaCl. Для сравнения были изучены процессы и при подяризации [37].

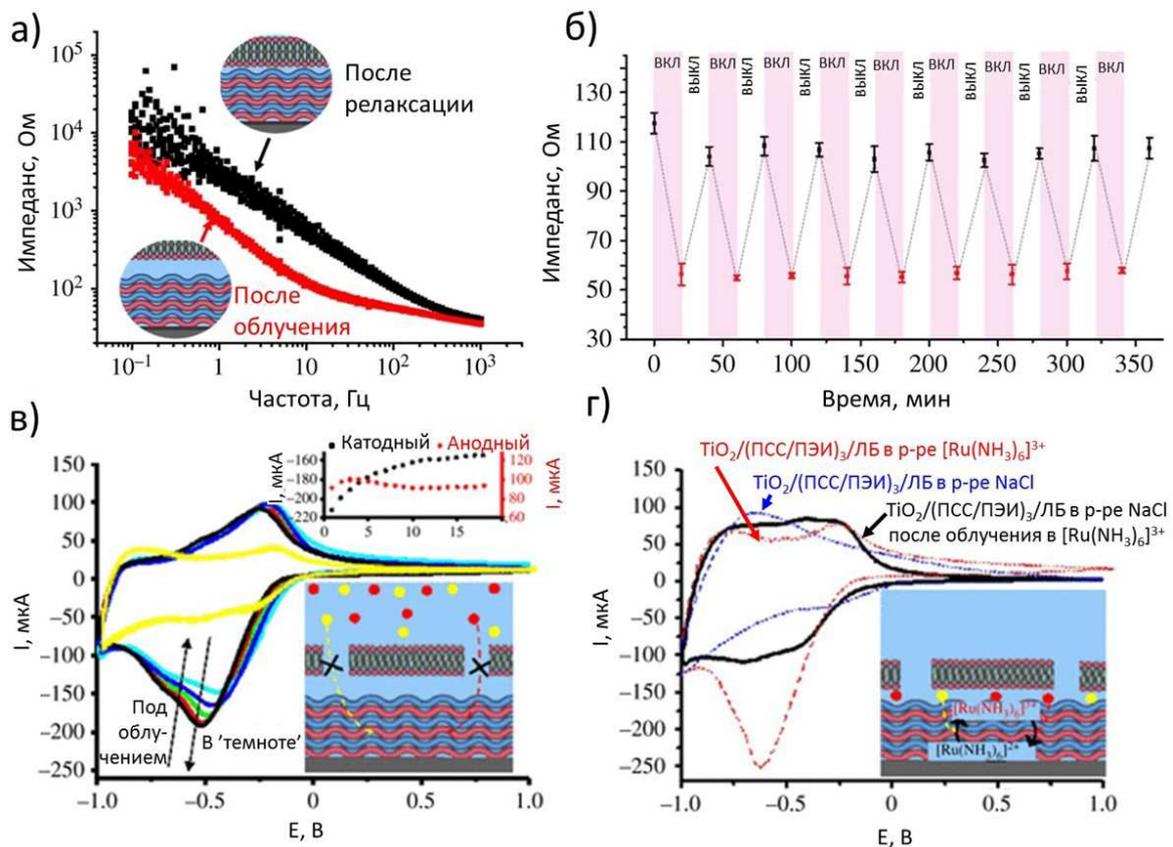


Рисунок 13. Изучение системы $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{ПЭИ})_3/\text{ЛС}$. а) Спектры импеданса, для системы до и после ее облучения, при релаксации система возвращается в первоначальное состояние. б) Циклы при включении-выключении облучения. Релаксация в начальное состояние занимает около 20 мин. в, г) Циклические вольтамперограммы окислительно-восстановительного процесса $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ на фотоэлектроде, при облучении и релаксации в темноте, верхняя вставка – изменение величины анодного и катодного токов, во время 20 циклов под облучением; г) циклические вольтамперограммы в растворе 0,5 М NaCl после облучения и релаксации в растворе процесса $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и нескольких промывок 0,5 М NaCl; в объеме раствора $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ в 0,5 М NaCl и в 0,5 М NaCl. Скорость сканирования 70 мВ/с.

Адаптировано [27].

Измерения проводили до облучения и после облучения светодиодом 365 нм в течение 20 мин., а также после 20 мин. релаксации в темноте. Для каждого условия были получены четыре последовательных скана; четвертый был использован для представления данных. Чтобы проследить изменение тока во время облучения и релаксации, было получено 20 последовательных циклов, и были отслежены изменения пикового тока. Для кинетического исследования скорость сканирования варьировалась от 5 до 150 мВ/с, и пиковый ток наносился на график в зависимости от скорости сканирования. Такие же измерения провели для фотоэлектродов без инкапсулированного в полиэлектrolитные слои $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ в присутствии 0,5 мМ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ в качестве электроактивного зонда в растворе 0,5 М NaCl. Таким образом, была показана возможность включать в приэлектродное пространство под липидным слоем активные компоненты из раствора.

2.7 Системы функционального назначения

2.7.1 Антикоррозионные покрытия

Кроме диоксида титана, в работе исследовался ряд других полупроводников. При выборе фотокатализаторов интерес к сдвигу в видимую области поглощения [41, 46, 52]. Для, например, GaP, нанесение слоев полиэлектrolитов с рН-буферными свойствами позволяет значительно влиять на фотокоррозию [20]. Предыдущие наблюдения показали, что GaP довольно нестабилен как в кислых, так и в основных условиях, тогда как фотокоррозия GaP значительно подавляется при нейтральном рН. Чтобы продемонстрировать решающую роль, которую кислая среда может играть в анодном растворении GaP, было проведено моделирование поверхности GaP (100) в контакте с водой. В модели рассматривалась находящаяся в равновесии граница раздела GaP (100)/водный раствор (рисунок 14 а-г).

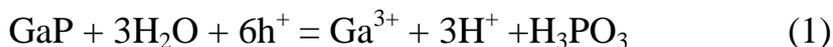
Обнаружено, что после протонирования поверхности полупроводника энергетический барьер растворения GaP падает до 0,48 эВ с начальных 1,6 эВ, что должно привести к ускорению растворения на несколько порядков по сравнению с рН-нейтральными условиями.

Образец GaP без полиэлектrolитного покрытия сканировали непрерывно в течение 12 часов, что позволило наблюдать эволюцию интенсивности фотоанодного растворения GaP (рисунок 14 е, ж). Когда поверхность фотоэлектрода GaP покрыта полиионной сборкой состава ПЭИ/ПСС, анодное растворение подавляется. Абсолютные значения тока в областях зарегистрированной методом СВЭ анодной активности было ниже в 2,5 раза, а область локализации анодной активности более чем в 10 раз меньше.

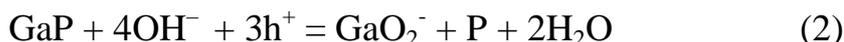
Полиионная сборка на поверхности GaP обеспечивала стабильность фототока после четырех часов непрерывной работы, в то время как на

фотоэлектроде без покрытия плотность фототока снижалась более чем в 10 раз (Рисунок 7).

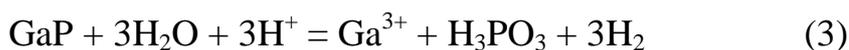
При освещении GaP видимым светом в водном растворе в катодном процессе вода разлагается с образованием водорода. Протекающий при этом анодный процесс приводит к фотодеградации материала фотоэлектрода согласно уравнению (1) в растворе с кислым pH:



и согласно уравнению (2) в растворе с щелочным pH



Для получения водорода обычно используются кислые электролиты (например, 1M H₂SO₄), образование сильнощелочной среды на границе раздела фотоэлектрод-раствор маловероятно. Поэтому в дальнейшем мы сосредоточились на коррозионных процессах в кислых электролитах. Общая схема процесса в этих условиях может быть описана уравнением (3):



В этом случае протоны в растворе могут служить не только акцепторами фотоэлектронов, но и взаимодействовать с материалом фотоэлектрода, способствуя его фотокоррозии.

Чтобы продемонстрировать решающую роль, которую кислая среда может играть в анодном растворении GaP, было проведено *ab initio* моделирование поверхности GaP (100) в контакте с водой. Чтобы продемонстрировать влияние поверхностного протонирования на кинетику растворения GaP, были исследованы процессы, протекающие с атомом Ga на границе раздела с раствором, как показано на рисунке 14а. Здесь Ga координирован одной мостиковой OH группой, одной свободной OH группой и двумя атомами P. Для оценки активационных барьеров растворения Ga применили подход медленного роста в сочетании с методом термодинамической интеграции, при использовании пакета моделирования Vienna Ab initio (VASP).

Сначала было смоделировано растворение Ga в условиях нейтрального pH. Было обнаружено, что растворение Ga начинается с последовательного разрыва двух связей Ga-P. После разрыва первой связи (рисунок 14а) Ga образует новую связь с ближайшей молекулой H₂O, что приводит к метастабильному состоянию (рисунок 14б), характеризующемуся активационным барьером 0,61 эВ. Затем система преодолевает барьер в 0,51 эВ, который включает разрыв второй связи Ga-P, диссоциацию H₂O и выход Ga на поверхность (рисунок 14в). Последней стадией растворения является десорбция Ga(OH)₃ с поверхности в раствор путем разрыва оставшейся связи Ga-O, этот шаг требует около 0,56 эВ энергии (рисунок

14г). На рисунке 14д (черная линия) показан профиль свободной энергии для чистой поверхности GaP (100), контактирующей с водой.

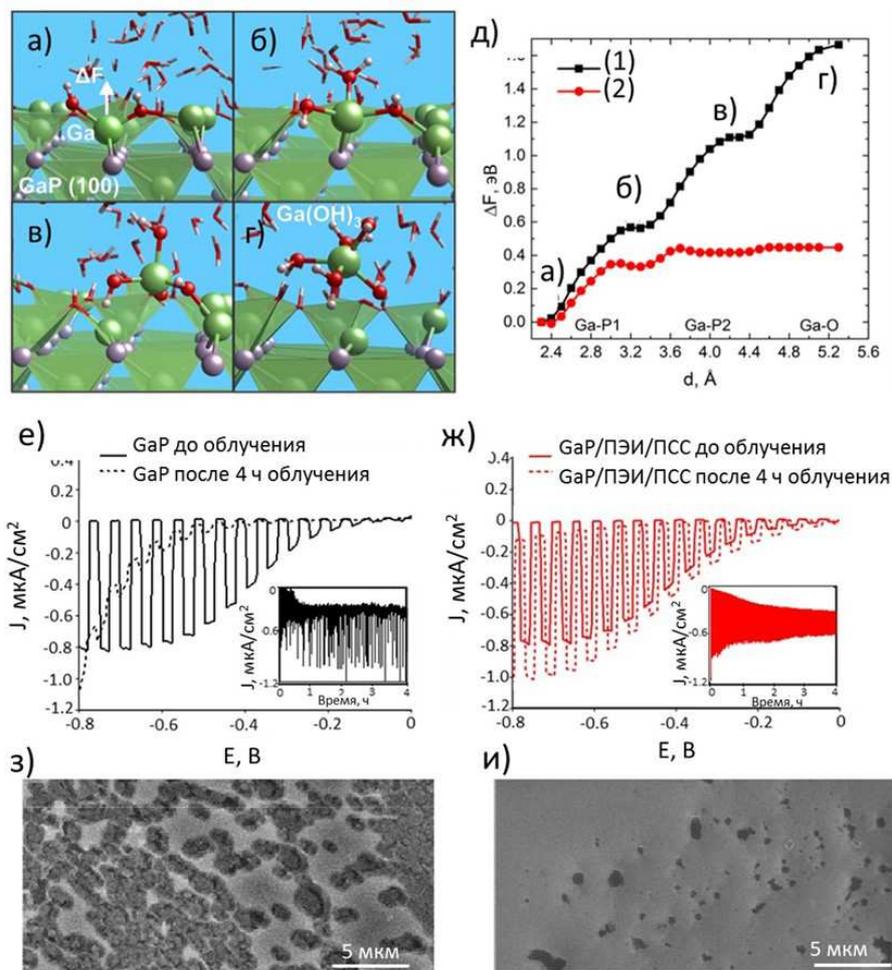


Рисунок 14. а-г) Механизм растворения Ga у поверхности GaP (100) в водном растворе (Ga - зеленый, P - серый, O - красный, H - белый): а) разрыв связи Ga-P, б) образование связи Ga-H₂O; в) разрыв второй связи Ga-P и высвобождение Ga на поверхность; г) разрыв связи Ga-O и десорбция комплекса Ga(OH)₃; д) соответствующие профили свободной энергии для непротонированной и протонированной поверхностей GaP (100), контактирующих с водой. График состоит из трех частей, соответствующих разрыву двух связей Ga-P и одиночной связи Ga-O. е, ж) Вольтамперные кривые, зарегистрированные в 1 М растворе H₂SO₄ при прерывистом освещении видимым светом: е) чистого GaP до и после облучения видимым светом при -0,6 В в течение 4 часов; б) GaP/ПЭИ/ПСС - до и после облучения видимым светом при -0,6 В в течение 4 часов; на вставках - хронопотенциометрические кривые в течение 4 часов при прерывистом освещении и поляризации -0,6 В. з, и) Снимки сканирующей электронной микроскопии поверхности фотоэлектрода з) чистого GaP после 12 часов освещения в 1 М KCl, и) GaP / ПЭИ / ПСС после освещения в 1 М KCl.

Адаптировано из [20].

Чтобы оценить влияние локального изменения рН в приповерхностной области на скорость растворения GaP, в систему ввели дополнительные протоны. Эти протоны могут диффундировать внутрь полупроводника и протонировать подповерхностные атомы P, смежные с растворяющимися атомами Ga, нарушая топологию связи Ga-P. Вероятно, перенос протонов в подповерхностный слой будет облегчен после начала процесса растворения при наличии неровностей поверхности. Как видно на рисунке 14д (красная линия), протонирование атомов P ослабляет структурные связи Ga-P, что приводит к более стабильным промежуточным состояниям и значительно более низким активационным барьерам. Обнаружено, что после протонирования соседних атомов P энергетический барьер растворения GaP падает до 0,48 эВ, что должно привести к ускорению растворения на несколько порядков по сравнению с рН-нейтральными условиями, рассмотренными выше.

Исходя из этого, способ предотвращения фотокоррозии GaP может заключаться в стабилизации рН на границе раздела полупроводник-раствор. Это может быть достигнуто путем образования покрытия с рН-буферной активностью на поверхности полупроводника, например полиионных сборок. Разветвленный катионный ПЭИ использовали в качестве первого слоя. Этот полимер представляет собой слабое полиоснование, демонстрирующее буферные свойства из-за близко расположенных аминогрупп, способных поглощать протоны из раствора. ПСС был нанесен поверх GaP/ПЭИ. ПСС - это сильный полианион, который в сочетании с ПЭИ позволяет отводить протоны от поверхности полупроводника.

Влияние слоев полиэлектролита на поверхности фотокатодов GaP на их фотоактивность изучалось при прерывистом видимом излучении в трехэлектродной ячейке в сильно кислых растворах, 1М H₂SO₄. По сравнению с мягкими условиями фототоки в растворе кислоты увеличиваются на порядок за счет более высокой концентрации протонов и, следовательно, более эффективного их преобразования в водород и меньшей скорости рекомбинации носителей заряда. Тем не менее в таких условиях анодное растворение фотокатода довольно быстро приводит к деградации фототока. На рисунке 14е показано уменьшение фототока после работы фотоэлектрода при освещении в течение 4 часов и поляризации -0,6 В, что свидетельствует о его значительной фотодеградации и снижении эффективности фотопреобразования. В то же время для фотокатодов, защищенных ПЭИ/ПСС, эффект уменьшения фототока после работы при освещении не был столь выражен (рисунок 14ж). Таким образом, буферирующие слои полиэлектролитов предотвращают растворение GaP и снижение эффективности фотопреобразования в сильнокислой среде.

Со временем облучения для обоих образцов (покрытых и непокрытых полиэлектролитами) наблюдалось увеличение темного катодного тока (вставки

на рисунках 14 е, ж). Для чистого GaP рост темнового тока наблюдается в основном в течение первого часа, тогда как для образца, покрытого полиэлектролитами, этот процесс более растянут по времени - 1,5-2 часа.

Влияние фотокоррозии на морфологию поверхности фотоэлектрода было изучено с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 14з показана поверхность фотоэлектрода GaP после 12 часов освещения видимым светом в условиях с нейтральным pH (0,05 М NaCl). В то время как исходная поверхность GaP была гладкой, после длительного времени при освещении видимым светом наблюдалось образование пор, что согласуется с картами фотоанодной активности, зарегистрированными СВЭ. После нанесения защитного слоя анодное растворение подавляется в соответствии с данными СВЭ, а поверхность фотоэлектрода протравливается в меньшей степени (рисунок 14и).

2.7.2 Протонные «губки» на основе хитозана

Интерес к полиэлектролитам как протонным губкам, например, хитозана (рисунок 15), напрямую связан со свойствами формируемых материалов.

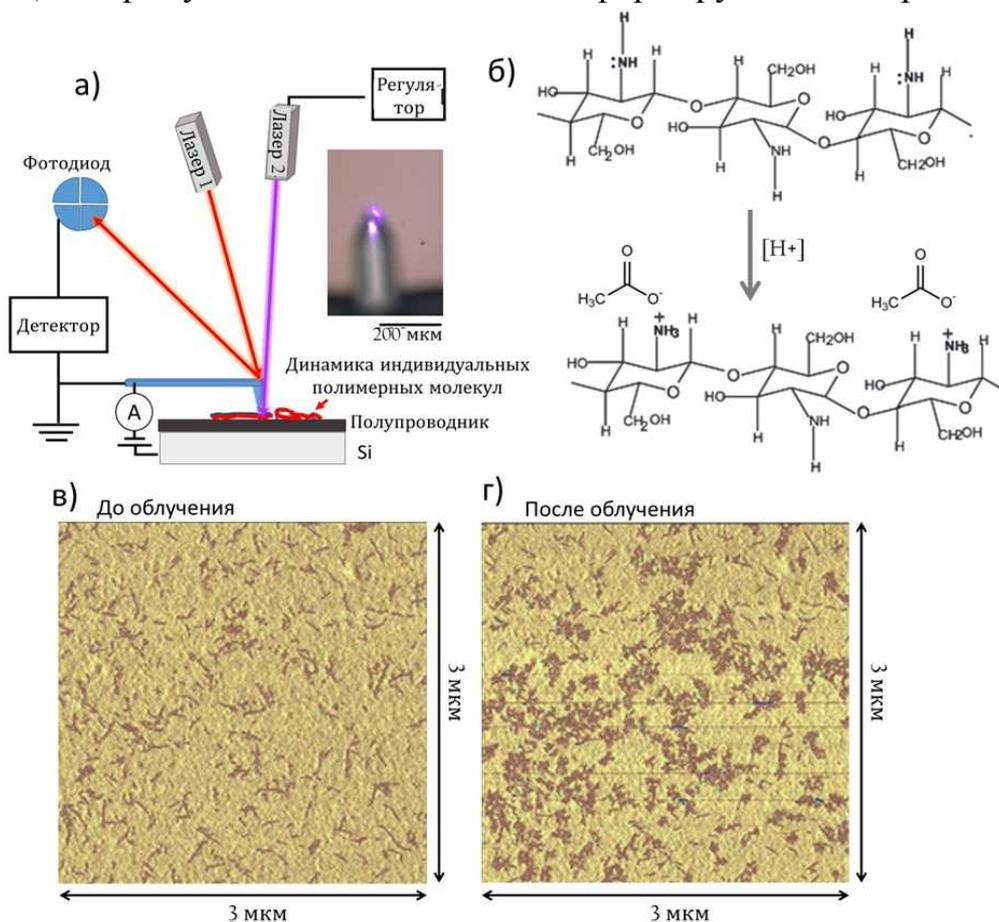


Рисунок 15. а) Схема установки атомно-силовой микроскопии (АСМ) для изучения поведения макромолекул на поверхности полупроводника с дополнительным лазером. б) Протонирование хитозана и взаимодействие с противоионами. в, г) Снимки АСМ до и после облучения с одного и того же участка поверхности.

Такие губки способны обеспечить функционирование защитно-коррозионных покрытий, высокоэффективных биоцидных свойств, обеспечить возможность формирования дозирующих химических систем и микроманипуляторов, а также медицинских имплантатов, химико-аналитических микросистем типа лаборатория-на-чипе, и бионических устройств.

Для исследований систем на основе хитозана, его наносили из сильно разбавленного раствора на поверхность диоксида титана (рисунок 15). Молекулы хитозана могут менять свою конформацию при протонировании и, методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с дополнительным УФ лазером, изучался один и тот же участок на поверхности фотоактивного диоксида титана. Показана эффективность и ПЭИ как протонной губки [39].

При нанесении хитозана из более концентрированных растворов, формировался слой хитозановой губки, на который можно нанести рН-чувствительные супрамолекулярные сборки, например, как показано на рисунке 16а.

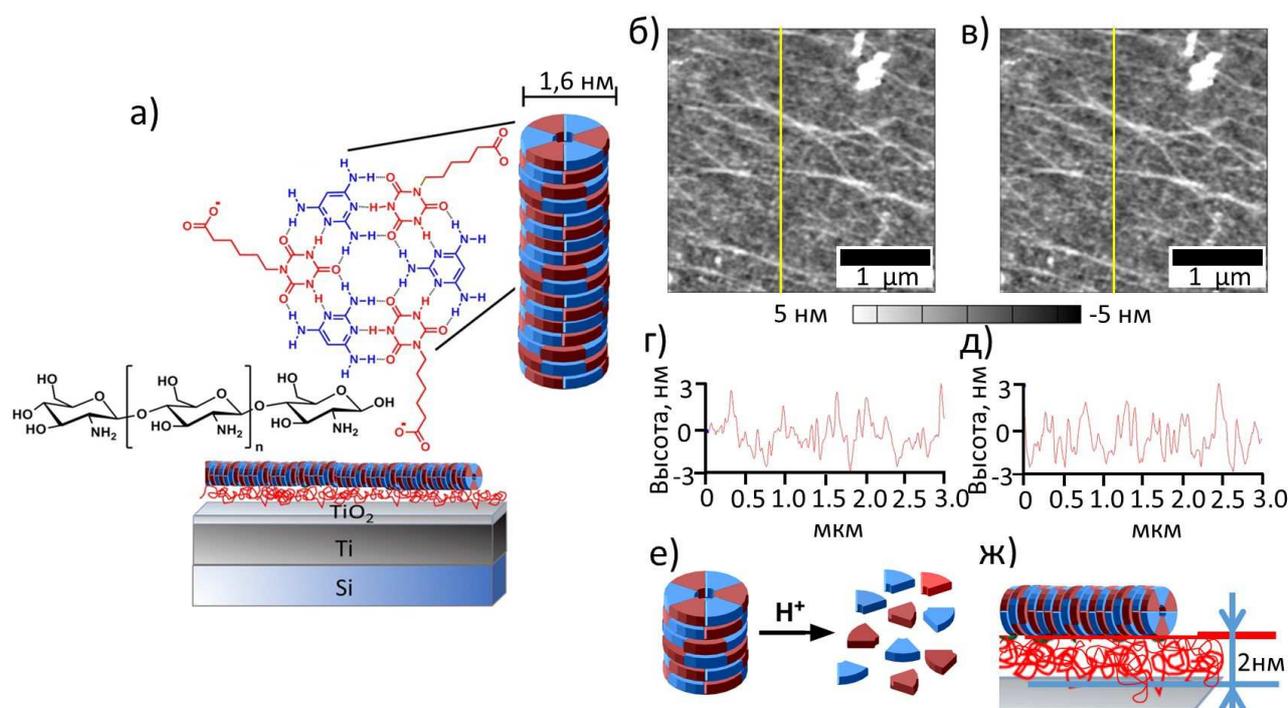


Рисунок 16. а) Схема изучаемой поверхности с указанием ее функциональных блоков. б, в) Снимки АСМ поверхности до и после облучения с г, д) профилями по поверхности. е, ж) Схема, представляющая процесс деассоциации супрамолекулярных волокон при протонировании, и приближенные ассоциаты на поверхности. Адаптировано из [53].

Снимки АСМ до (рисунок 16 б) и после (рисунок 16 в) облучения показывают, что супрамолекулярные сборки, которые видны в форме вытянутых волокон, не разрушаются, однако профиль сильно меняется, что указывает на конформационные изменения хитозанового слоя. Хитозановый слой показал себя

как эффективная губка протонов, поскольку, если бы протоны достигли супрамолекулярных ассоциатов, они бы разрушились (рисунок 16 е,ж). Одновременно без буферного слоя можно наблюдать разрушение например металл-органических каркасных структур [34].

Как показано в работе [57], когда рН изменяется со значения от 7 до 5, достаточно активировать 0,003% поверхностных атомов решетки диоксида титана для активации полиэлектролитного слоя, чувствительного к рН. Если потери при фотоактивации невелики, это более чем вероятно, даже если рассмотреть низкую интенсивность излучения $1 \text{ мкВт/см}^2 = 10^{16} \text{ фотонов см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, если для фотокатализа нужны высокие дозы облучения, в нашем случае при фотоактивации полимерных слоев достаточно кратковременного облучения низкой интенсивности. Для квантового выхода конверсии протон/фотон, 0,01% фотоны через 1 мкс облучения создают достаточно протонов на поверхности TiO_2 для активации LbL на его поверхности.

2.7.3 Покрытия с изменяющейся толщиной и проницаемостью для систем лабораторий-на-чипе и для задач регенеративной медицины

Функциональные LbL полислоенные покрытия находят применения и для систем лабораторий-на-чипе и в регенеративной медицине [24]. Изготовленные из мицелл трехблочных полимеров (СМ) и полиакриловой кислоты (ПАК) (рисунок 17) позволяют создавать покрытия с сильно изменяющейся толщиной (диапазон изменения от нанометровых пленок до набухших микронных пленок) при рН стимулированном набухании [56].

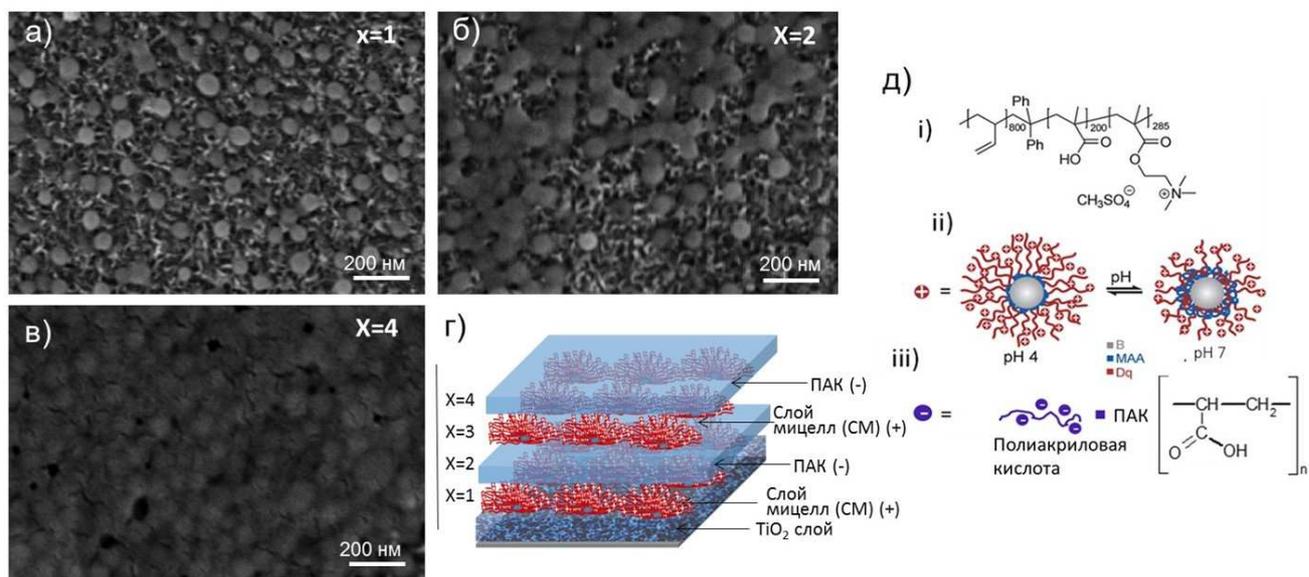


Рисунок 17. а-в) Снимки СЭМ при формировании послойного (LbL) покрытия а) слоя мицелл (СМ), б) слоя СМ/ПАК и в) слоя (СМ/ПАК)₂. г, д) Схемы г) наноструктурирования поверхности и д) молекул, являющихся блоками мицелл ((i) и (ii)) и ПАК (iii). Адаптировано из [56].

В данной работе впервые показано, что такие слои можно обратимо активировать светом при нанесении на поверхность диоксида титана. Сами мицеллы, состоящие из гидрофобного, полианионного и поликатионного блоков, представляют собой интересный класс макромолекул за счет своей сложной самоорганизации в водном растворе и восприимчивости к внешним воздействиям, pH, ионной силы. На снимках СЭМ (рисунок 17 а-в) представлена поверхность с последовательно нанесенным (рисунок 17а) СМ, за ним (рисунок 17б) СМ/ПАК и (рисунок 17в) двойным бислоем (СМ/ПАК)₂. Покрытия наносятся методом погружения, а мицеллярная форма сохраняется при адсорбции.

На рисунке 18 фотостимулированное набухание на поверхности TiO₂/(СМ/ПАК)₂ изучалось методами АСМ и пьезоэлектрического взвешивания (QCM).

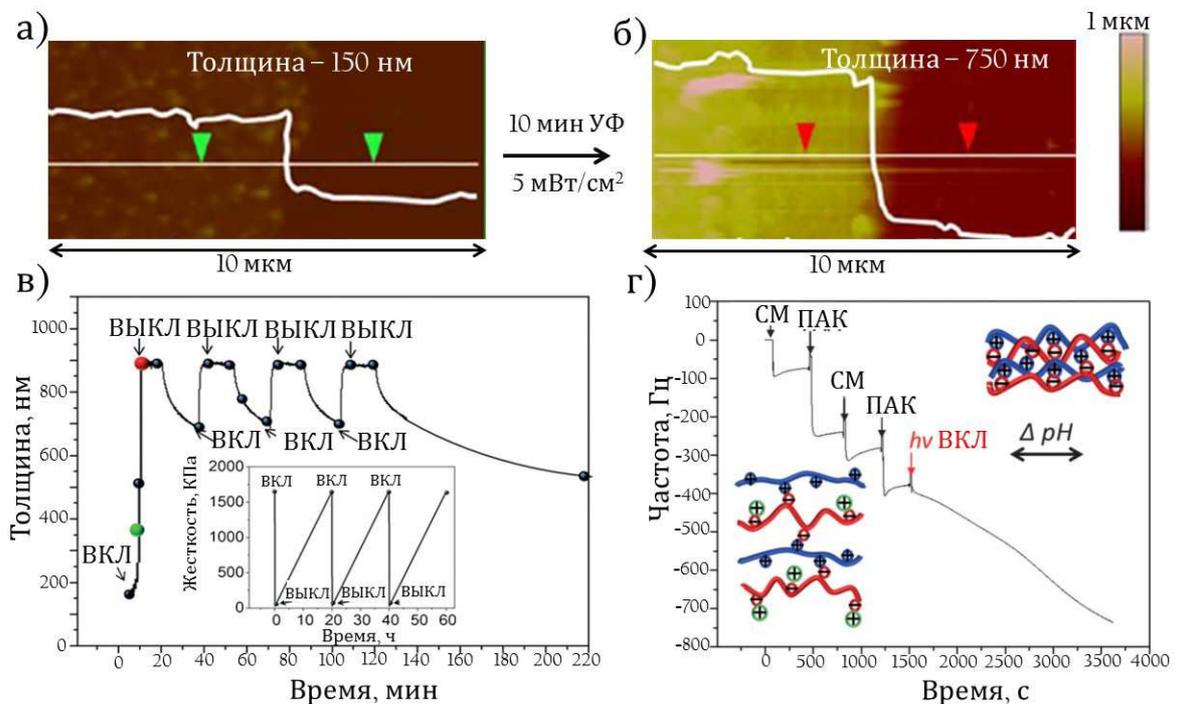


Рисунок 18. а, б) Снимки АСМ края LbL (СМ/ПАК)₂ структуры на TiO₂ а) до и б) после активации. в) Покрытие можно активировать многократно. г) QCM при последовательной адсорбции слоев на чипе и включения облучения.

Адаптировано из [57].

Когда диоксид титана покрыт чувствительным к изменению pH полимером, фотоиндуцированное локальное изменение pH управляет такими свойствами полимерных слоев, как толщина, жесткость, проницаемость и т.д. Описанная выше гибридная светочувствительная система, имеющая в основе мезопористый TiO₂, покрытый (СМ/ПАК)₂, при активации слоя влияет на миграцию клеток, при их культивировании на поверхности (рисунок 19).

LbL слои, обладающие свойством сверхнабухания, интересны для биологических применений, однако при этом необходимо изменить дизайн эксперимента, чтобы УФ свет не попадал на клетки, а был подведен с обратной стороны. Клеточную линию преостеобластов MC3T3-E1 культивировали на таком субстрате в течение 5 дней, на 5 день обратную сторону "чипа" облучили, чтобы исключить влияние ультрафиолета на клетки. TiO_2 поглощает свет, генерируя фотодырки и фотоэлектроны, образованные протоны захватываются протонной губкой мицелл, LbL активируется, и изменение толщины и жесткости LbL приводит к миграции клеток на поверхности.

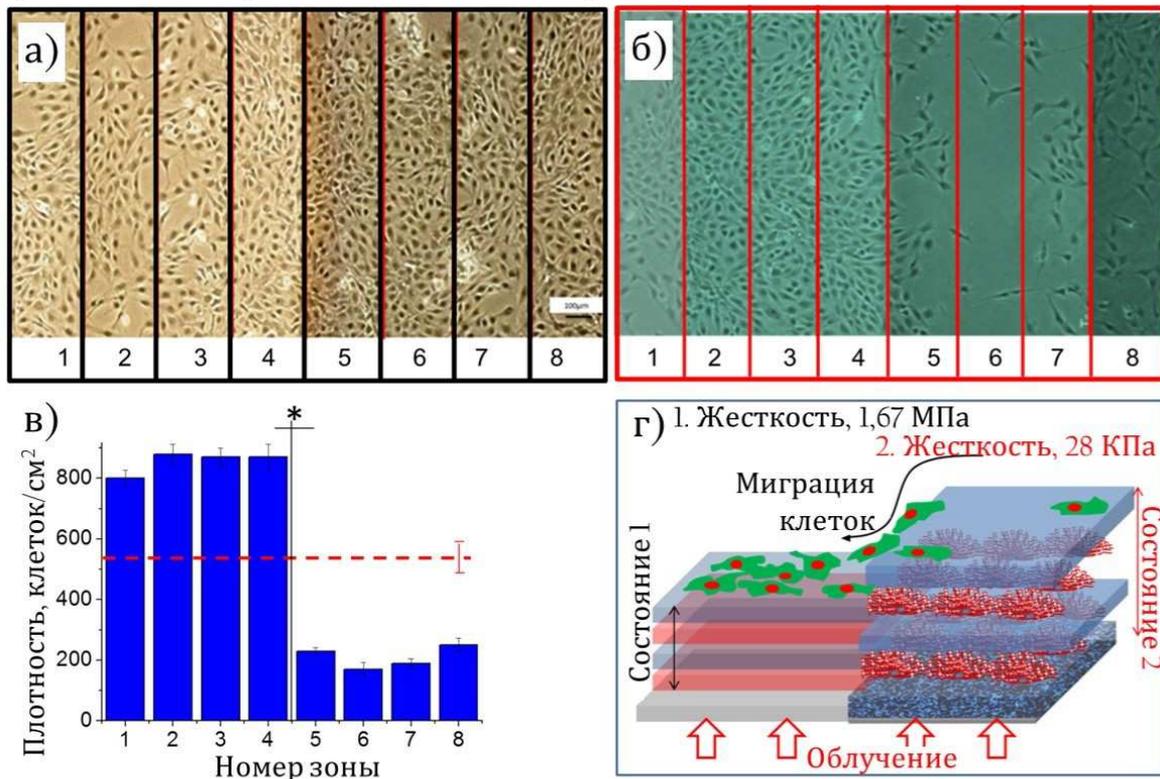


Рисунок 19. а-б) Снимки роста клеток MC3T3-E1 в течение 5 дней на поверхности $TiO_2/(CM/PAA)_2$ а) до и б) после фотоактивации слоя $(CM/PAA)_2$ с анализом в) плотности клеток после активации подложки. г) Схема процесса, изучаемой системы и ее состояний. Адаптировано из [56].

2.7.4 Примеры биоинтегрируемых поверхностей, а также возможность их самоочищения

Для применений в живых системах важным является инициировать все эффекты, отмеченные выше, не ультрафиолетовым, и даже не видимым светом, но достигать их при инфракрасном облучении. Так, было предложено и несколько стратегий в этом направлении. Перспективным направлением является разработка системы химико-биологической апконверсии света. Для ее разработки в нашей работе [40] изучено поведение наноструктур на основе поверхностно-модифицированных мезопористых частиц титана с осажденными Ag

наночастицами для достижения химического преобразования света с использованием микроорганизмов. Оболочка полиэлектролитов позволяет замедлять кинетику высвобождения инкапсулированной L-арабинозы и достигать «включения» люминесценции бактерий в строго запрограммированное время [39]. Гибридные TiO_2/Ag полиэлектролитные капсулы активируются при 980 нм (инфракрасным светом). При освещении L-арабинозы демонстрируют в 10 раз более быстрое высвобождение по сравнению с неактивированными наноструктурами. Быстро фотоиндуцированное высвобождение L-арабиноз запускает синтез флуоресцентного белка в бактериях, что приводит к флуоресценции на меньшей длине волны 510 нм.

Другой тип биоинтегрируемых систем на основе наночастиц кремния, покрытых ансамблем отрицательно заряженных полиэлектролитов (гепарина и ПСС) представлен в нашей работе [19]. Динамическая настройка реакции наноструктур была изучена в применении к набуханию полиэлектролитной оболочки. Показан эффект гидрофобного кластерирования, который важен для взаимодействия фермент – субстрат, на примере полиэлектролитной пары. Квантово-химические расчеты данной системы подтвердили, что самосборки одноименно заряженных полиионов являются термодинамически выгодными: $\Delta G = -7,9$ ккал/моль и имеют выраженную энтропийную природу. Структуры, сформированные на основе отмеченной полиэлектролитной пары, набухают при повышении температуры, в отличие от большинства систем с противоположным зарядом, что приводит к значительному изменению толщины оболочки и обратимому сдвигу для отдельных наночастиц до 60 нм.

Важным является создание самоочищающихся структур. Одна из работ [70], вызвавшая большой интерес коллег, представлена на рисунке 21. Сегодня широко используют в промышленности молочно-кислые бактерии, которые одновременно являются объектом для изучения поведения умных химических систем. Выше уже упоминалось поведение мицелл по их набуханию при изменении pH. В работе было показано, что при нанесении слоя таких мицелл на поверхность сонохимически структурированного алюминия, где адгезия мицелл позволяет иметь стабильный нанослой на поверхности, рост молочно-кислых бактерий приводит к активации слоя, мицеллы набухают, и происходит самоочистка поверхности от бактерий, что видно при исследовании процесса во времени. Так, сначала (рисунок 21а) бактерии адсорбируются на поверхности, но уже через 30 мин. их концентрация значительно уменьшается (рисунок 21б), а через несколько часов бактерий на поверхности не наблюдается (рисунок 21в). Представленная схема (рисунок 21г) показывает исследуемую систему, перспективную для созданий в дальнейшем лабораторий-на-чипе, биосенсоров и др. полиэлектролитные слои влияют на рост биопленок [21].

Возможность создания биосенсоров на основе эффектов сорбции и десорбции на поверхности различных биомолекул была исследована во многих наших работах и отдельно выделена в главах в научных обзорах, например, можно посмотреть два свежих обзора 2021 года, где собраны результаты по сравнению наших систем с разработанными в других научных коллективах системами [1, 2].

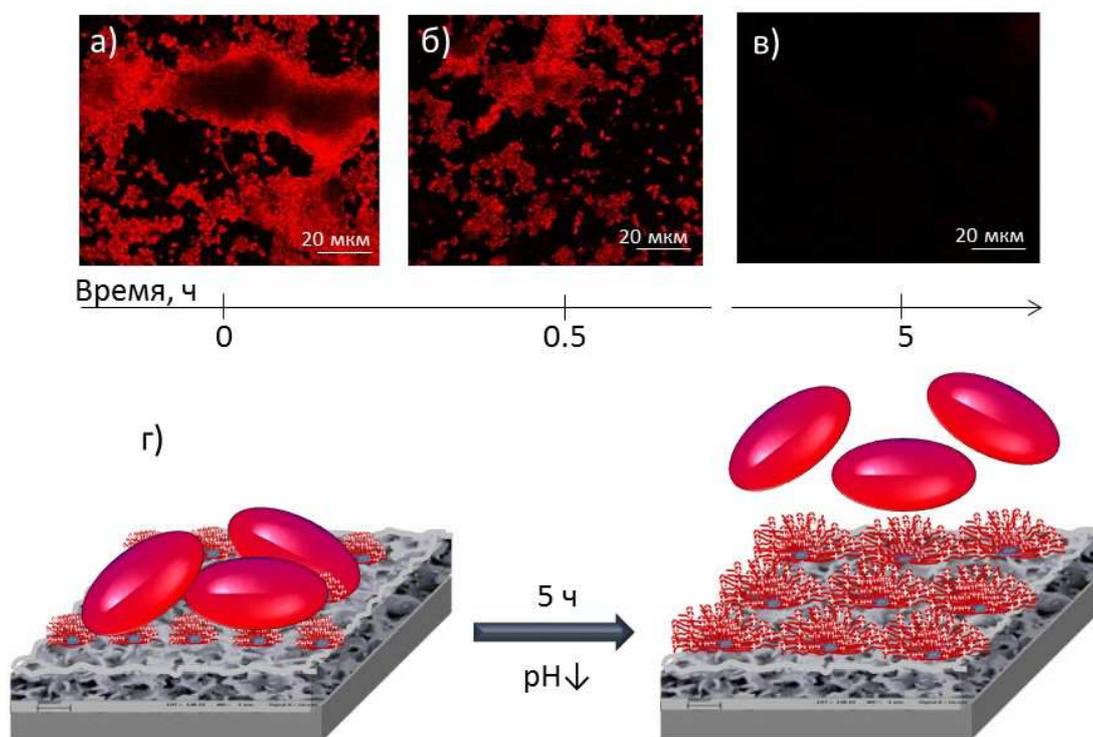


Рисунок 21. а-в) Снимки конфокального флуоресцентного микроскопа при росте бактерий на рН-активируемой поверхности, где сорбирован слой мицелл. Молочнокислые бактерии меняют рН, активируют мицеллы, те увеличиваются в размере и «отталкивают бактерии», что также (г) представлено на схеме.

Адаптировано из [70].

2.7.5 Создание сенсорных устройств на основе полиэлектролитных систем

Один из примеров, который показывает возможность обнаружения белков с полигистидиновыми последовательностями (His-Tag белков) на чипах с выбранной наноархитектурой поверхности представлен на рисунке 22 [60]. Стратегия открывает перспективы для доставки белков, их обнаружения и очистки. Важно, что предпочтительные динамические колебания свойств поверхности являются обратимыми. В работе, с использованием специально разработанных в нашей группе методик для изучения фотоактивированных процессов, была установлена эффективная адсорбция His-Tag белка как в статических условиях (полоски на рисунке 22б), так и в потоке (данные пьезоэлектрического взвешивания на рисунке 22г). Метод СВЭ показал, что в данном случае одним из возможных объяснений является фотостимулированное изменение рН (видно на рисунке 22в), и выбор LbL слоев таким образом, чтобы

иметь каркасную стабильную структуру: слой ПСС на поверхности диоксида титана, слой никель (II) нитрилотриуксусной кислоты (НТА) и рН чувствительный слой с белком. Так, при облучении можно селективно десорбировать только белок. Процесс можно повторять многократно. Возможно получение пленок с функцией усиления эффектов комбинационного рассеивания [22] и программируемого состава [30], сенсоров на влажность [28], ион-селективных покрытий [28, 33].

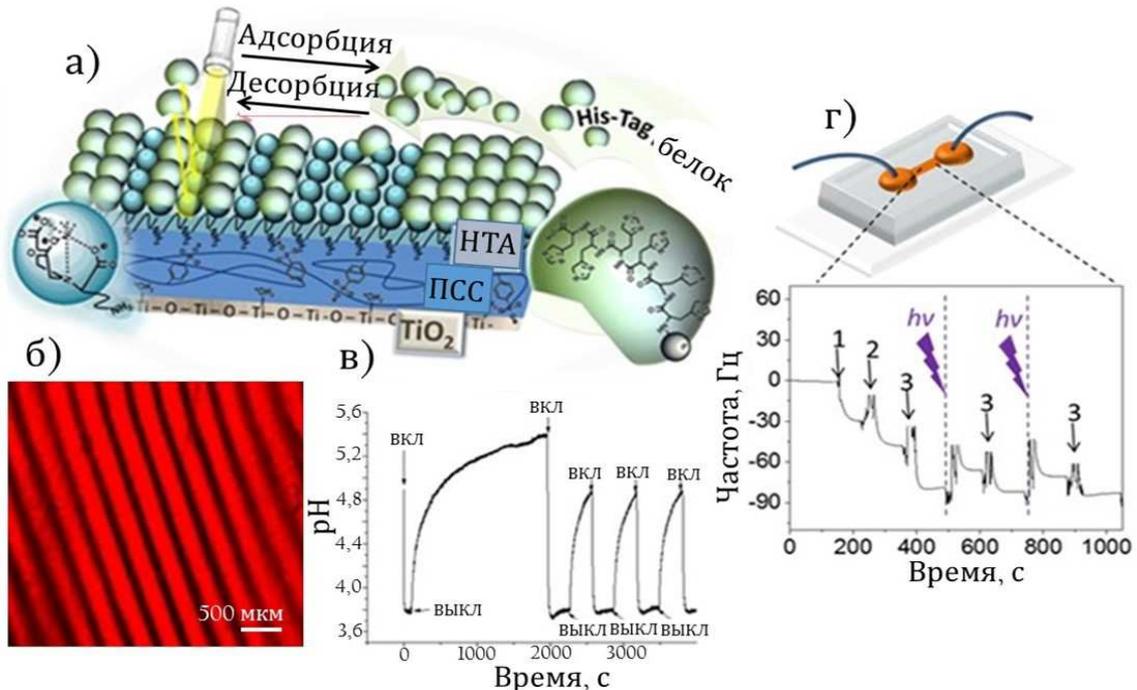


Рисунок 22. а) Схема высвобождения белков с поверхности с помощью стимуляции светом и рН на диоксиде титана при послойной сборке сильных полиэлектролитов, ПСС с никель (II) нитрилотриуксусной кислотой (НТА), не реагирующих на изменение рН и нанесением белка с полигистидиновой последовательностью), где связи НТА/ His-Tag белок реагирует на изменение рН. При облучении через маску десорбция белка хорошо заметна на облученных участках TiO_2 , который служил фотоактивной подложкой для рН-свет активируемой регуляции десорции белка. в) Мониторинг СИЭ над поверхностью при включении-выключении облучения. г) Схема проточной ячейки, с изучением методом пьезоэлектрического взвешивания последовательной адсорбции слоев (1) ПСС, (2) слоя НТА и (3) слоя His-Tag белка, который после включения облучения десорбируется с поверхности, потом опять адсорбируется (уменьшение частоты соответствует увеличению массы чипа). Адаптировано из [60].

2.7.6 Фоторегуляция автокаталитической реакции образования трипсина

Сегодня интерес представляет совмещение нескольких химических каскадов, последовательных серий химических реакций. В частности совмещение

ферментативного осциллятора на основе трипсина (Tr) [43], где предложены переменные для его моделирования [36] - концентрации белков (трипсин и трипсиноген) и небольшие молекулы (маскированные и активные ингибиторы трипсина). Интересна и возможность актуаторных включателей [18] на этой основе. Была также показана возможность моделирования процесса и упрощение модели, пренебрегая побочными реакциями. Было показано, что численные решения для упрощенной модели полуколичественно воспроизводили экспериментально определенные периоды, амплитуды и фазовые сдвиги колебаний в концентрациях компонентов ферментативного каскада.

Модели полезны в ситуациях анализа динамики и моделирования реакционно-диффузионных систем [42]. Одновременно в эксперименте на распространение автокаталитической волны реакции в геле можно влиять вводя наночастицы диоксида титана [45]. На рисунке 23 схематично представлена схема образования трипсина (Tr) из трипсиногена (рисунок 23а, Система I), и важность как отмеченного процесса, так и фотокаталитической реакции, которую, как описывали выше, можно регулировать введением полиэлектролитов.

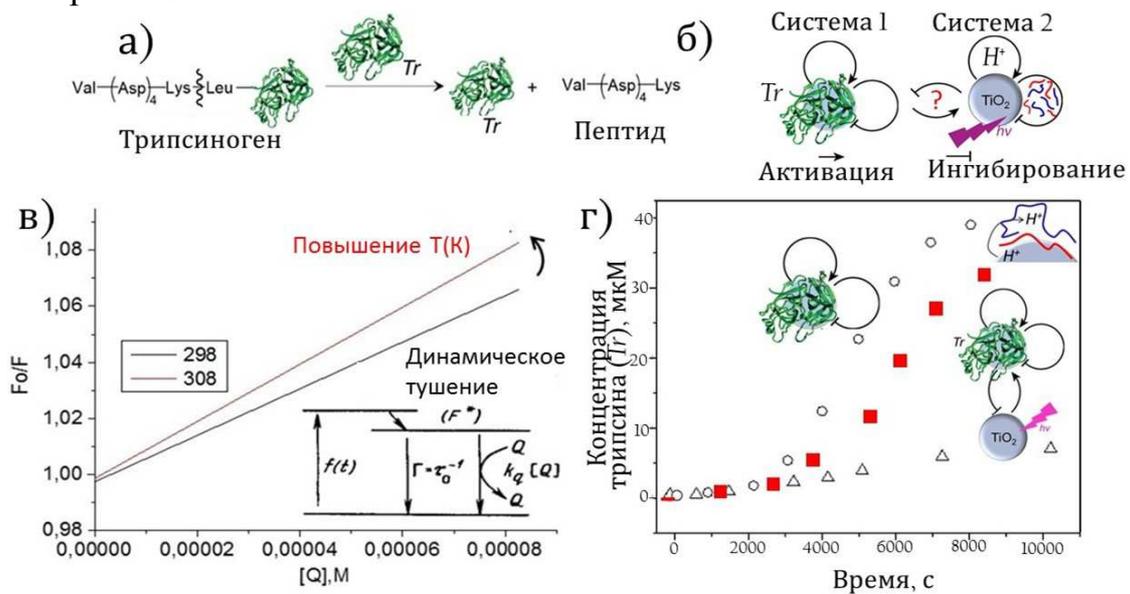


Рисунок 23. а, б) Схемы а) образования трипсина (Tr) из трипсиногена (система I), б) совмещения системы I с фотокаталитическими процессами. в) Исследование затухания флуоресценции Tr , $\lambda_{ex} = 278$ нм и $\lambda_{em} = 290-400$ нм в присутствии частиц TiO_2 при температурах 298 К и 308 К. На вставке схематический механизм динамического гашения. г) Временная зависимость концентрации трипсина при различном содержании частиц диоксида титана, при 298 К. Адаптировано из [45].

Благодаря остатку триптофана, Tr обладает сильной флуоресценцией с пиком эмиссии при 336 нм. Было показано, что интенсивность флуоресценции

уменьшается с увеличением концентрации частиц диоксида титана, и влиянием температуры на процесс тушение флуоресценции. Поскольку повышение температуры приводит к увеличению коэффициентов диффузии, линейная зависимость эффективности гашения от концентрации TiO_2 для более высокой температуры выше (рисунок 23в). В следующем эксперименте, суспензию покрытых и непокрытых полиэлектролитами частиц TiO_2 (3 мг/мл) добавляли к реакционной смеси, трипсиногена и Tr. Смесь облучали и контролировали концентрацию трипсина во времени (риунок 23г). Наблюдалось существенное подавление формирования Tr. Подкисление реакционного раствора при фотохимических реакциях на TiO_2 является наиболее вероятной причиной подавленного образования Tr. Влиять на фронт автокаталитической реакции можно также благодаря проведению реакции в геле, что было показано в эксперименте со слоем агарозного гидрогеля, содержащим суспензию TiO_2 и протекании в нем автокаталитической реакции.

2.7.7 Гибридные системы гидрогелей с наночастицами TiO_2 с фотоактивируемым самозалечиванием и полимеризацией

Переход к пленкам и гидрогелям, в которых использовался эффект преобразования света в локальные градиенты pH, был изучен в ряде работ. Например, для получения гибридных целлюлозных гидрогелей (рисинок 24а-е) использовали предварительное растворение целлюлозы в реактиве Швейцера, что применяется в промышленности для производства целлюлозных волокон, с введением в состав растворенной смеси прекурсоров для формирования наночастиц диоксида титана ($Ti(C_4H_9O)_4$). При этом возможно использовать облучение для фотоиндуцированного «залечивания» поврежденного геля (рисунок 24 а-в), чего не наблюдается при использовании геля без введенного $Ti(C_4H_9O)_4$. Снимки электронной микроскопии (рисунок 24 г,д) подтверждают, что сформированные волокна имеют волокнистую структуру, и, как видно из снимка просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 24 г) и отмечено на схеме (рисунок 24е), на поверхности волокна хорошо различимы темные наночастицы, сформированные при гидролизе $Ti(C_4H_9O)_4$ в процессе его формирования. Эффекта фотоиндуцированного залечивания гелей удастся достичь именно при введении прекурсора TiO_2 , а не заранее сформированных наночастиц, предположительно в результате более равномерного покрытия волокон наночастицами. Для целлюлозных покрытий также можно наблюдать эффект самозалечивания [32].

На пути к получению устойчивых диагностических систем, часто требуется замена нестабильных реагентов, например, для систем, активируемых H_2O_2 , стабильными во времени веществами.

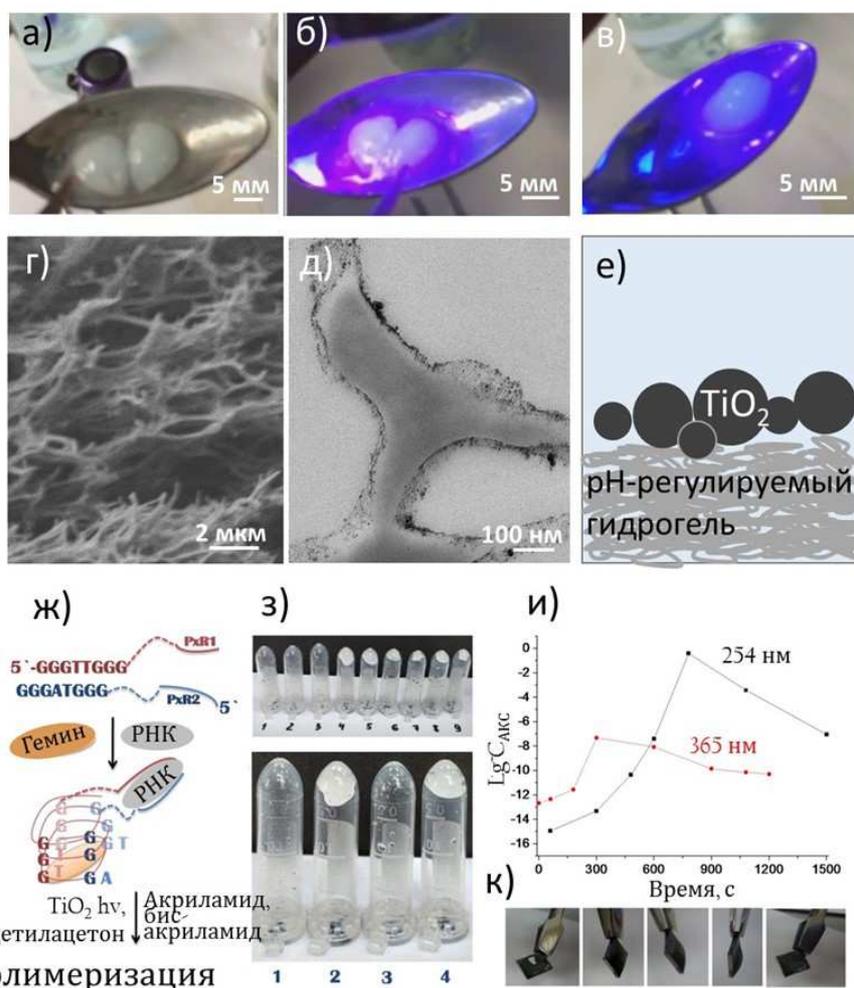


Рисунок 24. а-в) Снимки гибридного гидрогелевого материала а) после его разрезания скальпелем на две отдельные части, б) начало процесса облучения структуры, в) срастание геля при облучении в течение 15 мин., г) снимок сканирующей электронной микроскопии гибридного геля на основе целлюлозы с введенными в его состав наночастицами TiO₂, д) снимок просвечивающей электронной микроскопии волокна, е) схема, представляющая распределение наночастиц TiO₂, на границе с pH чувствительным гидрогелем. Адаптировано из [49]. ж-к) Система для визуального и тактильного обнаружения патогенов на основе полимеризации: (ж) дизайн сенсора: цепи РНК PxR1 и PxR2 связывают последовательность патогеном и образуют G-квадруплексную структуру, которая затем связывается с геминном и катализирует радикальную полимеризацию раствора акриламида. Пунктирные линии представляют триэтиленгликольные линкеры. (з) Перевернутые пробирки для визуального контроля последствия радикальной полимеризации акриламида, инициируемой активными формами кислорода, генерируемые на частицах TiO₂ под УФ-светом 365 нм. (и) Логарифм концентрации активных форм кислорода (АФК), генерируемых на (к) поверхности TiO₂ при УФ-облучении на разных длинах волн в зависимости от времени. Адаптировано из [44].

При облучении TiO_2 можно запускать процессы отверждения в диагностической системе, что обычно достигается при помощи перекиси водорода, соответственно хранить такой сенсор можно при комнатной температуре [44]. На рисунке 24 ж,з, показан сенсор на патоген кишечной палочки как целевого анализита на основе синтетической последовательности A1 (50-CAT-TAC TCA CCC GTC CGC CAC TCG TCA GCG AAG CAG CAA GCT GCT TCC TGT TAC CGT TCG), где его связывание стабилизировало структуру G-квадруплекса, которая затем связывалась с гемином и катализировала полимеризацию.

Было проверено влияние концентрации гемина на образование полимера. Фрагменты геля наблюдали в присутствии гемина в концентрации выше $5 \cdot 10^{-8}$ М.

Никаких фрагментов геля не наблюдалось в отсутствие TiO_2 или гемина (два контрольных эксперимента). Образование геля наблюдается в системе с буферными компонентами, гемином и TiO_2 . Процессы изучали при образовании гелей в диагностических сенсорах и введении наночастиц диоксида титана (рисунок 24 ж, з), и на поверхности анодированного диоксида титана (рисунок 24 к), который обсуждали выше.

Реакции на поверхности очень привлекательны при разработке надежных сенсоров. Для работы этих сенсоров, наряду с изменением pH, возможно использование активных форм кислорода (АФК), которые вызывают полимеризацию.

2.7.8 Создание баз данных вольт-амперным характеристикам для молекулярного распознавания и предсказания поведения сложной системы гидрогелей

Можно отметить и ряд работ по использованию гидрогелевых структур на основе полиэлектролитов для сбора баз данных вольт-амперных характеристик для тренировок нейросетей (рисунок 25 а), где используют возможность буферирования и различной сорбции на поверхности молекулярных структур в системе с жидкими галлий-индиевыми электродами. Гидрогели полиэлектролитов ПЭИ и ПАК использовали для формирования тонкослойной поверхности раздела на поверхности эвтектического сплава галлия – индия (eGaIn). Предложенный способ постепенного увеличения приложенного напряжения позволяет проследить возможность формирования таких электронных компонентов как диод, конденсатор, резистор и мемристор. Важной возможностью является трансформация электронных компонентов друг в друга, путем приложения различных напряжений, причем переключение возможно многократно. Была собрана база данных, которая была проанализирована методом многослойного перцептрона, одним из алгоритмов машинного обучения.

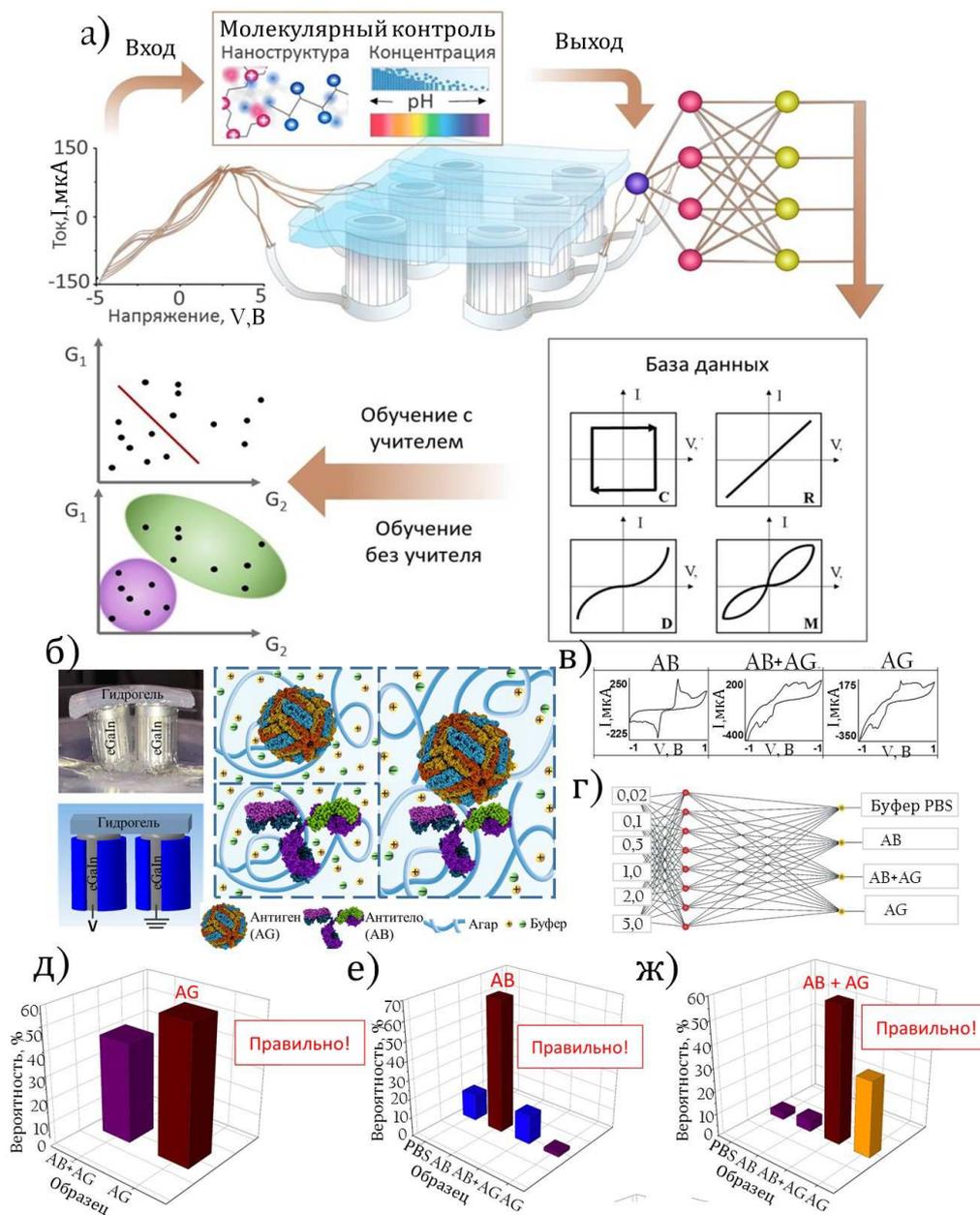


Рисунок 25. а) Схема обучения распознаваний составов гелей, где скрытые слои представляют собой электроды eGaIn, соединенные гидрогелями различных составов и схема анализа состава на основе машинного обучения. При обработке сигнала с использованием моделей классификации и кластеризации; в результате с высокой точностью прогнозируется состав используемых гидрогелей. Адаптировано из [23]. б) Фотография и схема 2-х электродной системы, которая использовалась для распознавания содержания в геле антител (АВ), антигенов (АГ), или их комплекса (АВ-АГ) на eGaIn. в) Пример вольт-асперных кривых для геля с частицами АГ, АВ, или АВ-АГ для буферных систем. г) модель для сбора и обучения системы на больших данных. д-ж) Примеры правильного распознавания состава гелей. Адаптировано из [31].

Проанализированы закономерности функционирования многоэлектродных систем из шести электродов eGaIn, соединенных между собой гидрогелями, в которых ток течёт через гидрогели между электродами, и перераспределяет сигнал между ними. Установлено, что значения этих токов являются весовыми характеристиками сигналов, общее значение которых оценивается в экспериментах.

Установлено, что полиэлектролиты буфферируют образование разных состояний галлия. Термодинамические характеристики возможных состояний рассчитаны методом DFT. Реакции образования окислов термодинамически благоприятны (около – 949 кДж/моль для оксида галлия) и продолжаются при непосредственном контакте eGaIn сплава с гидрогелем с образованием α -Ga₂O₃. Окислительный потенциал галлия составляет 0,529 В.

Двухэлектродная система (рисунок 25б) предполагает возникновение противоположных реакций на электродах eGaIn. В водной среде, формальный окислительный потенциал галлиевых сдвигов к анодной области становится равным 0,319 В. Потенциал окислительно-восстановительного процесса сильно зависит от pH и концентраций растворимых форм галлия ($E^0 = 0,319 - 0.1182pH + 0,0197 \log (C$ (растворенные соединения галлия)). Следуя этому и диаграмме Пурбе при приложении потенциала могут образовываться разные соединения как окислов, так и смешанных оксид – фосфатных слоев при использовании буферных систем. Толщины слоев на электроде определяют величины падения токов и полиэлектролиты сильно влияют на скорости растворения и формирования оксидных и фосфотных галлиевых слоев.

Полученные структуры могут с успехом использоваться для создания аналитических сенсоров различных типов. Это связано с тем, что гидрогели с разными аналитами, например антителами (AB), антигенами (AG), или их комплексом (AB-AG) на примере клещевого энцефалита (рисунок 25 б-ж), и будут по-разному влиять на растворение оксидных и фосфатных слоев, что, в свою очередь, будет определять параметры вольт-амперных характеристик (рисунок 25 в) [31]. Собрав данные при приложении различных напряжений и используя, для анализа полученных данных, модель перцептрона (рисунок 25 г), возможно распознать с высокой точностью состав геля и введенного аналита. В настоящее время разрабатывается методика для исследования широкого класса аналитов. Так в одной из недавних работ [17] было показано, что кроме вирусов и их антител, можно “натренировать” систему на определение концентраций бактерий, что позволяет ускорить анализ их концентрации от необходимых сейчас 72 часов до 15 минут при сборе корректной базы данных.

3. Заключение и выводы

1) Впервые показана возможность фотоактивации рН-чувствительных полиэлектролитных слоев, нанесенных на фотоактивные полупроводниковые подложки. Это возможность реализуется благодаря протеканию фотокаталитических реакций на полупроводниковой подложке, что приводит к изменению рН и не требует непосредственное введение в раствор кислоты или щелочи. Продемонстрировано, что полиэлектролитные покрытия оказывают влияние на концентрацию протонов в приповерхностной области. В частности, модифицирование поверхности анодированного наноструктурированного диоксида титана полиэлектролитными слоями позволяет значительно увеличивать фотоиндуцируемые ионные потоки. Фотоактивация приводит к снижению рН в приповерхностной области полупроводника до значений рН менее чем 4 и открывает новые возможности для регулирования поведения рН-чувствительных полиэлектролитов (слабых поликислот и полиоснований, белков) путем их облучения светом. Таким образом, значительно расширяется диапазон молекул, поведение которых можно регулировать фотооблучением.

2) Для получения различных видов нано- и микроструктур оксидов металлов был разработан метод сонохимического синтеза. Этот метод заключается в облучении поверхности металлов ультразвуком высокой мощности в водной среде, в результате чего происходит локальная депассивация материала, в том числе, его селективное окисление и травление с образованием пористого слоя. Для оксидов металлов разного вида подобраны оптимальные условия синтеза, мощность, длительность, растворитель, составы растворов травления. Было показано, что методом сонохимического синтеза можно также модифицировать сплавы металлов, кремний, стекло, полимеры. Использование разработанной методологии открывает возможность создания неорганическо-органических гибридных материалов, в матрицы которых можно вводить активные молекулы, в том числе лекарственные средства.

3) С применением методов сканирующего вибрирующего электрода и сканирующего ионоселективного электрода обоснованы принципы картирования величины концентрации ионов над поверхностью металлов и полупроводников при локальном облучении, а также при приложении внешнего потенциала. Установлено, что при локальном облучении поверхности полупроводников, модифицированных полиэлектролитами слоями, достигается снижение рН в них ниже порога инициирования (рН менее 5) конформационных превращений в них. Ранее, данные методы не применялись для изучения фотостимулированных ионных потоков.

4) Предложены электрохимические и фотоэлектрохимические подходы к контролю адсорбции и десорбции липидных слоев на поверхности электрода при воздействии ультрафиолетом или поляризации электрода, как способа

инкапсуляции молекулярных комплексов из раствора. Было продемонстрировано, что, используя методы контроля pH на границах раздела электрода с раствором можно контролировать электростатическое взаимодействие липидных слоев, изменяющих заряд, с подложкой. Было также показано, что влияние липидного слоя на сигнал импеданса исчезает с увеличением концентрации протонов вследствие электро- и фотоэлектрохимических процессов на границе электрод/раствор. На основании исследований методами спектроскопии импеданса и пьезоэлектрического взвешивания, сделан вывод об обратимой адсорбции липидного слоя.

5) Показана возможность осуществления логических операций путем создания градиента ионов на поверхности электродов. Величину градиента ионов можно контролировать путем модифицирования электродов полиэлектролитными слоями.

6) Впервые продемонстрирована эффективность использования pH-буферных полиэлектролитных слоев для защиты от фотокоррозии. Покрытие, состоящее из слабого катионного полиэлектролита (ПЭИ) и сильного анионного полиэлектролита (ПСС), предотвращает анодное травление фотокатодов на основе GaP и обеспечивает его продолжительную стабильную работу. Расчетными методами показано, что регулирование pH на границе раздела фотоэлектрода GaP с водным раствором позволяет управлять термодинамическими характеристиками фотокоррозионных процессов для полупроводников, предотвращая или замедляя их коррозию.

7) Предложен метод послойной сборки динамических полиэлектролитных слоев, способных обеспечить эффективное варьирование адсорбционного поведения клеток на поверхности. Это открывает новые возможности для создания антибактериальных покрытий, защиты поверхности от биообрастания и решения проблемы адресной доставки лекарственных средств.

8) Разработаны подходы к созданию актуаторных систем с многократным изменением толщины pH-чувствительных полиэлектролитных слоев, например, от 100 нм до 800 нм. Это происходит в результате протекания фотохимических процессов на поверхности диоксида титана. На основе разработанных подходов предложены новые функциональные материалы, способные обеспечить фотоуправляемый контроль миграции клеток, например, остеобластов, для решения задач регенеративной медицины.

9) Предложены принципы создания микродозаторных капсул на основе мезопористых частиц TiO_2 , модифицированных нанесенными полиэлектролитными слоями, содержащими наночастицы серебра. Разработанные капсульные системы способны открываться под воздействием ультрафиолетового и инфракрасного облучения, что позволило предложить новые функциональные

материалы, способные обеспечить фотоуправляемое выделение физиологически активных молекул в системах их адресной доставки.

10) Показана возможность контроля ультрафиолетовым светом распространения автокаталитической волны ферментативной реакции путем введения наночастиц диоксида титана в реакционную среду. Показаны перспективы объединения двух химических процессов: i) фотокаталитические процессы на TiO_2 и ii) автокаталитическое образование фермента трипсина (Tr) из его предшественника трипсиногена (Tg). Процесс возможно проводить в гелях, в среде которых химические процессы сопряжены с диффузией, что открывает возможность реализовать фотокаталитическое регулирование распространением автокаталитической волны.

11) Подобраны условия для обратимого изменения функциональных свойств, созданных гидрогелевых компонентов, способных выполнять функции диода, конденсатора, резистора и мемристора. При этом подобраны условия для переключения функциональных свойств от одного компонента к другому.

12) Предложены методы создания молекулярных устройств биомиметического мониторинга для обнаружения вирусов и бактерий определенных концентраций, основанные на управлении процессами образования депассивирующих пленок на поверхности электродов в гидрогелях.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы. Помимо предложенного в рамках настоящей работы целого ряда функциональных систем на основе молекулярно-организованных структур, в том числе, фотоуправляемых микроманипуляторов для управления клеточным материалом, нано- и микродозаторов с фотоадресацией, др., развитые подходы открывают новые возможности по обработке информации (например, собираемой с химических и биохимических сенсоров), результатом чего может быть радикальное повышение эффективности анализа сложных смесей и реализация разнообразных дедуктивных схем определения их составов. Молекулярно-организованные системы такого рода можно также рассматривать как основу для имитационного моделирования биологических процессов как в виде каскадов самосинхронизирующихся реакций, так и в роли молекулярных логических элементов, функция которых реализуется в биологических системах, посредством потоков молекул и ионов в качестве носителей информации, создание баз данных поведения химических систем и материалов в разных условиях использования. Исследования в этой области в последние годы привели к созданию нового направления в химии, непосредственно связанного с информационными технологиями, собирающего «под своим зонтиком» области хемометрики, хемоинформатики, трибоинформатики, хемотроники, использование искусственного интеллекта в химии, др., и получившего название инфохимия.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Научные обзоры:

1. Ivanov A. S., Pershina L. V., Nikolaev K. G., **Skorb E. V.** Recent Progress of Layer-by-layer Assembly, Free-Standing Film and Hydrogel Based on Polyelectrolytes // *Macromolecular Bioscience*. – 2021. – Т. n/a, № n/a. – С. 2100117.

<https://doi.org/10.1002/mabi.202100117>

Импакт-фактор: 4,979. Квартиль: **Q1**

2. Ryzhkov N. V., Nikolaev K. G., Ivanov A. S., **Skorb E. V.** Infochemistry and future of chemical information processing // *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. – 2021. – Т. 12, № n/a. – С. 63-95.

<https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-122120-023514>

Импакт-фактор: 11,059. Квартиль: **Q1**

3. Lengert E. V., Koltsov S., Li J., Ermakov A. V., Parakhonskiy B. V., **Skorb E. V.**, Skirtach A. G., Nanoparticles in hybrid polyelectrolyte multilayer LbL films and capsules - from additional constituents to key enabling components // *Coatings*. – 2021. – Т. 10, № 11. – С. 1131.

<https://doi.org/10.3390/coatings10111131>

Импакт-фактор: 2,86. Квартиль: **Q2**

4. Ryzhkov N. V., Andreeva D. V., **Skorb E. V.** Coupling pH – Regulated Multilayers with Inorganic Surfaces for Bionic Devices and Infochemistry // *Langmuir*. – 2019. – Т. 35, № 26. – С. 8543-8556.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00633>

Импакт-фактор: 3,882. Квартиль: **Q1**

5. Ryzhkov N. V., Brezhneva N., **Skorb E. V.** Feedback mechanisms at inorganic – polyelectrolyte interfaces for applied materials // *Surface Innovations*. – 2019. – V. 7, № 3-4. – P. 145-167.

<https://doi.org/10.1680/jsuin.19.00006>

Импакт-фактор: 3,016. Квартиль: **Q2**

6. Zhukova Y., **Skorb E. V.** Cell Guidance on Nanostructured Metal Based Surfaces // *Advanced Healthcare Materials*. – 2017. – Т. 6, № 7. – С. 1-18.

<https://doi.org/10.1002/adhm.201600914>

Импакт-фактор: 9,933. Квартиль: **Q1**

7. Supplie O., May M. M., Brückner S., Brezhneva N., Hannappel T., **Skorb E. V.** In Situ Characterization of Interfaces Relevant for Efficient Photoinduced Reactions // *Advanced Materials Interfaces*. – **2017**. – Т. 4, № 21. – С. 1-47.
<https://doi.org/10.1002/admi.201601118>
Импакт-фактор: 6,147. Квартиль: **Q1**
8. **Skorb E. V.**, Möhwald H., Andreeva D. V. How Can One Controllably Use of Natural ΔpH in Polyelectrolyte Multilayers? // *Advanced Materials Interfaces*. – **2017**. – Т. 4, № 1. – С. 1-15.
<https://doi.org/10.1002/admi.201600282>
Импакт-фактор: 6,147. Квартиль: **Q1**
9. **Skorb E. V.**, Möhwald H., Andreeva D. V. Effect of Cavitation Bubble Collapse on the Modification of Solids: Crystallization Aspects // *Langmuir*. – **2016**. – Т. 32, № 43. – С. 11072-11085.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02842>
Импакт-фактор: 3,882. Квартиль: **Q1**
10. **Skorb E. V.**, Möhwald H. Ultrasonic approach for surface nanostructuring // *Ultrasonics Sonochemistry*. – **2016**. – Т. 29. – С. 589-603.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.09.003>
Импакт-фактор: 7,491. Квартиль: **Q1**
11. **Skorb E. V.**, Andreeva D. V. Self – healing properties of layer – by – layer assembled multilayers // *Polymer International*. – **2015**. – Т. 64, № 6. – С. 713-723.
<https://doi.org/10.1002/pi.4899>
Импакт-фактор: 2,72. Квартиль: **Q1**
12. **Skorb E. V.**, Möhwald H. "Smart" Surface Capsules for Delivery Devices // *Advanced Materials Interfaces*. – **2014**. – Т. 1, № 6. – С. 1-26.
<https://doi.org/10.1002/admi.201400237>
Импакт-фактор: 6,147. Квартиль: **Q1**
13. **Skorb E. V.**, Möhwald H. Dynamic interfaces for responsive encapsulation systems // *Advanced Materials*. – **2013**. – Т. 25, № 36. – С. 5029-5043.
<https://doi.org/10.1002/adma.201302142>
Импакт-фактор: 30,849. Квартиль: **Q1**

14. **Skorb E. V.**, Andreeva D. V. Bio – inspired ultrasound assisted construction of synthetic sponges // *Journal of Materials Chemistry A*. – **2013**. – Т. 1, № 26. – С. 7547-7557.

<https://doi.org/10.1039/c3ta01695a>

Импакт-фактор: 12,732. Квартиль: **Q1**

15. **Skorb E. V.**, Andreeva D. V. Layer – by – Layer approaches for formation of smart self – healing materials // *Polymer Chemistry*. – **2013**. – Т. 4, № 18. – С. 4834-4845.

<https://doi.org/10.1039/c3py00088e>

Импакт-фактор: 5,582. Квартиль: **Q1**

16. **Skorb E. V.**, Andreeva D. V. Surface nanoarchitecture for bio – applications: Self – regulating intelligent interfaces // *Advanced Functional Materials*. – **2013**. – Т. 23, № 36. – С. 4483-4506.

<https://doi.org/10.1002/adfm.201203884>

Импакт-фактор: 18,808. Квартиль: **Q1**

Научные статьи:

17. Lavrentev F. V., Rumyantsev I. S., Ivanov A. S., Shilovskikh V. V., Orlova O. Yu., Nikolaev K. G., Andreeva D. V., **Skorb E. V.** Soft Hydrogel Actuator for Machine-Learning-Assisted Bacteria Detection // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – **2022**.

<https://doi.org/10.1021/acsami.1c22470>

Импакт-фактор: 9,229. Квартиль: **Q1**

18. Paikar A., Novichkov A. I., Hanopolskyi A. I., Smaliak V. A., Sui X., Kampf N., **Skorb E. V.**, Semenov S. N. Spatiotemporal control of hydrogel actuators by autocatalytic reaction networks // *Advanced Materials*. – **2022**.

<https://doi.org/10.1002/adma.202106816>

Импакт-фактор: 30,849. Квартиль: **Q1**

19. Nikitina A. A., Milichko V. A., Novikov A. S., Larin A. O., Nandi P., Mirsaidov U., Andreeva D. V., Rybin M. V., Kivshar Y. S., **Skorb E. V.** All-Dielectric Nanostructures with a Thermoresponsive Dynamic Polymer Shell // *Angewandte Chemie International Edition*. – **2021**. – Т. 60, № 23. – С. 12737-12741.

<https://doi.org/10.1002/anie.202101188>

Импакт-фактор: 15,336. Квартиль: **Q1**

20. Ryzhkov N. V., Ledovich O., Eggert L., Bund A., Paszuk A., Hannappel T., Klyukin K., Alexandrov V., **Skorb E. V.** Layer-By-Layer Polyelectrolyte Assembly

for the Protection of GaP Surfaces from Photocorrosion // *ACS Applied Nano Materials*. – 2021. – Т. 4, № 1. – С. 425-431.

<https://doi.org/10.1021/acsnm.0c02768>

Импакт-фактор: 4,86. Квартиль: **Q1**

21. Ryzhkov N. V., Nikitina A. A., Fratzl P., Bidan C. M., **Skorb E. V.** Polyelectrolyte Substrate Coating for Controlling Biofilm Growth at Solid–Air Interface // *Advanced Materials Interfaces*. – 2021. – Т. 8, № 10. – С. 2001807.

<https://doi.org/10.1002/admi.202001807>

Импакт-фактор: 6,147. Квартиль: **Q1**

22. Nenashkina A., Koltsov S., Orlova O. Y., Nikitina A. A., Kirilenko D. A., Andreeva D. V., Blanco-Formoso M., Pazos-Perez N., Alvarez-Puebla R., **Skorb E. V.** Silver melamine thin film as a flexible platform for SERS analysis // *Nanoscale*. – 2021. – Т. 13, № 15. – С. 7375-7380.

<https://doi.org/10.1039/D0NR08543J>

Импакт-фактор: 7,790. Квартиль: **Q1**

23. Ivanov A. S., Nikolaev K. G., Novikov A. S., Yurchenko S. O., Novoselov K. S., Andreeva D. V., **Skorb E. V.** Programmable Soft-Matter Electronics // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2021. – Т. 12, № 7. – С. 2017-2022.

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcclett.1c00007>

Импакт-фактор: 6,475. Квартиль: **Q1**

24. Ulasevich S. A., Ryzhkov N. V., Andreeva D. V., Özden D. S., Piskin E., **Skorb E. V.** Light-to-heat photothermal dynamic properties of polypyrrole based coating for regenerative therapy and lab-on-a-chip applications // *Advanced Materials Interfaces*. – 2020. – Т. 7. – С. 2000980.

<https://doi.org/10.1002/admi.202000980>

Импакт-фактор: 6,147. Квартиль: **Q1**

25. Ulasevich S. A., Koshel E. I., Kassirov I. S., Brezhneva N., Shkodenko L., **Skorb E. V.** Oscillating of physicochemical and biological properties of metal particles on their sonochemical treatment // *Materials Science and Engineering: C*. – 2020. – Т. 109. – С. 110458.

<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110458>

Импакт-фактор: 7,328. Квартиль: **Q1**

26. Ryzhkov N. V., Yurova V. Y., Ulasevich S. A., **Skorb E. V.** Photoelectrochemical photocurrent switching effect on a pristine anodized Ti/TiO₂ system as a platform for chemical logic devices // *RSC Advances*. – 2020. – Т. 10, № 21. – С. 12355-12359.
<https://doi.org/10.1039/D0RA00205D>
Импакт-фактор: 3,245. Квартиль: **Q1**
27. Ryzhkov N. V., **Skorb E. V.** A platform for light-controlled formation of free-standing lipid membranes // *Journal of The Royal Society Interface*. – 2020. – Т. 17, № 163. – С. 20190740.
<https://doi.org/10.1039/D0RA00205D>
Импакт-фактор: 4,118. Квартиль: **Q1**
28. Nikolaev K. G., Ulasevich S. A., Luneva O., Orlova O. Y., Vasileva D., Vasilev S., Novikov A. S., **Skorb E. V.** Humidity-Driven Transparent Holographic Free-Standing Polyelectrolyte Films // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2020. – Т. 2, № 2. – С. 105-112.
<https://doi.org/10.1021/acscapm.9b01151>
Импакт-фактор: 8,097. Квартиль: **Q1**
29. Nikolaev K. G., Kalmykov E. V., Shavronskaya D. O., Nikitina A. A., Stekolshchikova A. A., Kosareva E. A., Zenkin A. A., Pantiukhin I. S., Orlova O. Y., Skalny A. V., **Skorb E. V.** ElectroSens Platform with a Polyelectrolyte-Based Carbon Fiber Sensor for Point-of-Care Analysis of Zn in Blood and Urine // *ACS Omega*. – 2020. – Т. 5, № 30. – С. 18987-18994.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02279>
Импакт-фактор: 3,512. Квартиль: **Q1**
30. Nenashkina A., Koltsov S., Zaytseva E., Brunova A., Pantiukhin I., **Skorb E. V.** Storage of Information Using Periodic Precipitation // *ACS Omega*. – 2020. – Т. 5, № 14. – С. 7809-7814.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03954>
Импакт-фактор: 3,512. Квартиль: **Q1**
31. Ivanov A. S., Nikolaev K. G., Stekolshchikova A. A., Tesfatsion W. T., Yurchenko S. O., Novoselov K. S., Andreeva D. V., Rubtsova M. Y., Vorovitch M. F., Ishmukhametov A. A., Egorov A. M., **Skorb E. V.** Tick-Borne Encephalitis Electrochemical Detection by Multilayer Perceptron on Liquid–Metal Interface // *ACS Applied Bio Materials*. – 2020. – Т. 3, № 11. – С. 7352-7356.
<https://doi.org/10.1021/acscabm.0c00954>
Импакт-фактор: 3,25. Квартиль: **Q1**

32. Ulasevich S. A., Nenashkina A. V., Ryzhkov N. V., Kiselev G., Nikolaeva V., Kiseleva A., Mosina K., **Skorb E. V.**, Krivoshapkina E. F. Natural Silk Film for Magnesium Protection: Hydrophobic/Hydrophilic Interaction and Self-Healing Effect // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2019. – Т. 304, № 12. – С. 1900412.

<https://doi.org/10.1002/mame.201900412>

Импакт-фактор: 4,367. Квартиль: **Q1**

33. Stekolshchikova A. A., Radaev A. V., Orlova O. Y., Nikolaev K. G., **Skorb E. V.** Thin and Flexible Ion Sensors Based on Polyelectrolyte Multilayers Assembled onto the Carbon Adhesive Tape // *ACS Omega*. – 2019. – Т. 4, № 13. – С. 15421-15427.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01464>

Импакт-фактор: 3,512. Квартиль: **Q1**

34. Sharsheeva A., Iglin V. A., Nesterov P. V., Kuchur O. A., Garifullina E., Hey-Hawkins E., Ulasevich S. A., *Skorb E. V.*, Vinogradov A. V., Morozov M. I. Light-controllable systems based on TiO₂-ZIF-8 composites for targeted drug release: communicating with tumour cells // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2019. – Т. 7, № 43. – С. 6810-6821.

<https://doi.org/10.1039/C9TB01377F>

Импакт-фактор: 6,331. Квартиль: **Q1**

35. Ryzhkov N. V., Nesterov P., Mamchik N. A., Yurchenko S. O., **Skorb E. V.** Localization of Ion Concentration Gradients for Logic Operation // *Frontiers in Chemistry*. – 2019. – Т. 7. – С. 419.

<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00419>

Импакт-фактор: 3,994. Квартиль: **Q1**

36. **Skorb E. V.**, Semenov S. N. Mathematical analysis of a prototypical autocatalytic reaction network // *Life*. – 2019. – Т. 9, № 2. – С. 1-10.

<https://doi.org/10.3390/life9020042>

Импакт-фактор: 2,991. Квартиль: **Q1**

37. Ryzhkov N. V., Mamchik N. A., **Skorb E. V.** Electrochemical triggering of lipid bilayer lift – off oscillation at the electrode interface // *Journal of the Royal Society Interface*. – 2019. – Т. 16, № 150. – P. 1-10.

<https://doi.org/10.1098/rsif.2018.0626>

Импакт-фактор: 4,118. Квартиль: **Q1**

38. Kuvyrkov E., Brezhneva N., Ulasevich S. A., **Skorb E. V.** Sonochemical nanostructuring of titanium for regulation of human mesenchymal stem cells behavior for implant development // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2019. – Т. 52. – P. 437-445.

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.024>

Импакт-фактор: 7,491. Квартиль: **Q1**

39. Brezhneva N., Nikitina A., Ryzhkov N., Klestova A., Vinogradov A. V., **Skorb E. V.** Importance of buffering nanolayer position in Layer – by – Layer assembly on titania based hybrid photoactivity // *Journal of Sol – Gel Science and Technology*. – 2019. – Т. 89, № 1. – P. 92-100.

<https://doi.org/10.1007/s10971-018-4728-5>

Импакт-фактор: 2,326

40. Nikitina A. A., Ulasevich S. A., Kassirov I. S., Bryushkova E. A., Koshel E. I., **Skorb E. V.** Nanostructured Layer-by-Layer Polyelectrolyte Containers to Switch Biofilm Fluorescence // *Bioconjugate Chemistry*. – 2018. – Т. 29, № 11. – С. 3793-3799.

<https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.8b00648>

Импакт-фактор: 4,774. Квартиль: **Q1**

41. Shyamal S., Hajra P., Mandal H., Bera A., Sariket D., Satpati A. K., Malashchonak M. V., Mazanik A. V., Korolik O. V., Kulak A. I., **Skorb E. V.**, Maity A., Streltsov E. A., Bhattacharya C. Eu modified Cu₂O thin films: Significant enhancement in efficiency of photoelectrochemical processes through suppression of charge carrier recombination // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Т. 335. – P. 676-684.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.004>

Импакт-фактор: 13,072. Квартиль: **Q1**

42. Semenov S. N., Belding L., Cafferty B. J., Mousavi M. P. S., Finogenova A. M., Cruz R. S., **Skorb E. V.**, Whitesides G. M. Autocatalytic Cycles in a Copper – Catalyzed Azide – Alkyne Cycloaddition Reaction // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Т. 140, № 32. – P. 10221-10232.

<https://doi.org/10.1021/jacs.8b05048>

Импакт-фактор: 15,4. Квартиль: **Q1**

43. Semenov S. N., Ainla A., **Skorb E. V.**, Postma S. G. J. Four – Variable Model of an Enzymatic Oscillator Based on Trypsin // *Israel Journal of Chemistry*. – 2018. – Т. 58, № 6. – P. 781-786.

<https://doi.org/10.1002/ijch.201700146>

Импакт-фактор: 3,333. Квартиль: **Q1**

44. Lanchuk Y. V., Ulasevich S. A., Fedotova T. A., Kolpashchikov D. M., **Skorb E. V.** Towards sustainable diagnostics: replacing unstable H₂O₂ by photoactive TiO₂ in testing systems for visible and tangible diagnostics for use by blind people // *RSC Advances*. – **2018**. – Т. 8, № 66. – С. 37735-37739.

<https://doi.org/10.1039/C8RA06711B>

Импакт-фактор: 3,245. Квартиль: **Q1**

45. Lanchuk Y., Nikitina A., Brezhneva N., Ulasevich S. A., Semenov S. N., **Skorb E. V.** Photocatalytic Regulation of an Autocatalytic Wave of Spatially Propagating Enzymatic Reactions // *ChemCatChem*. – **2018**. – Т. 10, № 8. – С. 1798-1803.

<https://doi.org/10.1002/cctc.201702005>

Импакт-фактор: 5,686. Квартиль: **Q1**

46. Bondarenko E. A., Streltsov E. A., Mazanik A. V., Kulak A. I., Grivickas V., Ščajev P., **Skorb E. V.** Bismuth oxysulfide film electrodes with giant incident photon – to – current conversion efficiency: The dynamics of properties with deposition time // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – **2018**. – Т. 20, № 31. – С. 20340-20346.

<https://doi.org/10.1039/c8cp03225d>

Импакт-фактор: 3,676. Квартиль: **Q1**

47. Zhukova Y., Ulasevich S. A., Dunlop J. W. C., Fratzl P., Möhwald H., **Skorb E. V.** Ultrasound – driven titanium modification with formation of titania based nanofoam surfaces // *Ultrasonics Sonochemistry*. – **2017**. – Т. 36. – С. 146-154.

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.11.014>

Импакт-фактор: 7,491. Квартиль: **Q1**

48. Zhukova Y., Niepen C., Knaus P., Osterland M., Prohaska S., Dunlop J. W. C., Fratzl P., **Skorb E. V.** The Role of Titanium Surface Nanostructuring on Preosteoblast Morphology, Adhesion, and Migration // *Advanced Healthcare Materials*. – **2017**. – Т. 6, № 15. – С. 1-13.

<https://doi.org/10.1002/adhm.201601244>

Импакт-фактор: 9,933. Квартиль: **Q1**

49. Ulasevich S. A., Melnyk I., Andreeva D. V., Möhwald H., **Skorb E. V.** Photomobility and photohealing of cellulose – based hybrids // *EPL*. – **2017**. – Т. 119, № 3. – С. 1-6.

<https://doi.org/10.1209/0295-5075/119/38003>

Импакт-фактор: 2,753. Квартиль: **Q2**

50. Maltanova H. M., Poznyak S. K., Andreeva D. V., Quevedo M. C., Bastos A. C., Tedim J., Ferreira M. G. S., **Skorb E. V.** Light – Induced Proton Pumping with a Semiconductor: Vision for Photoproton Lateral Separation and Robust Manipulation // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – **2017**. – Т. 9, № 28. – С. 24282-24289.

<https://doi.org/10.1021/acsami.7b05209>

Импакт-фактор: 9,229. Квартиль: **Q1**

51. Kollath A., Brezhneva N., **Skorb E. V.**, Andreeva D. V. Microbubbles trigger oscillation of crystal size in solids // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – **2017**. – Т. 19, № 8. – С. 6286-6291.

<https://doi.org/10.1039/c6cp07456a>

Импакт-фактор: 3,676. Квартиль: **Q1**

52. Bondarenko E. A., Streltsov E. A., Malashchonak M. V., Mazanik A. V., Kulak A. I., **Skorb E. V.** Giant Incident Photon – to – Current Conversion with Photoconductivity Gain on Nanostructured Bismuth Oxysulfide Photoelectrodes under Visible – Light Illumination // *Advanced Materials*. – **2017**. – Т. 29, № 40. – С. 1-6.

<https://doi.org/10.1002/adma.201702387>

Импакт-фактор: 30,849. Квартиль: **Q1**

53. Andreeva D. V., Kollath A., Brezhneva N., Sviridov D. V., Cafferty B. J., Möhwald H., **Skorb E. V.** Using a chitosan nanolayer as an efficient pH buffer to protect pH – sensitive supramolecular assemblies // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – **2017**. – Т. 19, № 35. – С. 23843-23848.

<https://doi.org/10.1039/c7cp02618h>

Импакт-фактор: 3,676. Квартиль: **Q1**

54. Ulasevich S. A., Poznyak S. K., Kulak A. I., Lisenkov A. D., Starykevich M., **Skorb E. V.** Photocatalytic Deposition of Hydroxyapatite onto a Titanium Dioxide Nanotubular Layer with Fine Tuning of Layer Nanoarchitecture // *Langmuir*. – **2016**. – Т. 32, № 16. – С. 4016-4021.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00297>

Импакт-фактор: 3,882. Квартиль: **Q1**

55. Ulasevich S. A., Kulak A. I., Poznyak S. K., Karpushenkov S. A., Lisenkov A. D., **Skorb E. V.** Deposition of hydroxyapatite – incorporated TiO₂ coating on titanium

using plasma electrolytic oxidation coupled with electrophoretic deposition // *RSC Advances*. – 2016. – Т. 6, № 67. – С. 62540-62544.

<https://doi.org/10.1039/C6RA10560B>

Импакт-фактор: 3,245. Квартиль: **Q1**

56. Ulasevich S. A., Brezhneva N., Zhukova Y., Möhwald H., Fratzl P., Schacher F. H., Sviridov D. V., Andreeva D. V., **Skorb E. V.** Switching the Stiffness of Polyelectrolyte Assembly by Light to Control Behavior of Supported Cells // *Macromolecular Bioscience*. – 2016. – Т. 16, № 10. – С. 1422-1431.

<https://doi.org/10.1002/mabi.201600127>

Импакт-фактор: 4,979. Квартиль: **Q1**

57. Ulasevich S. A., Brezesinski G., Möhwald H., Fratzl P., Schacher F. H., Poznyak S. K., Andreeva D. V., **Skorb E. V.** Light – Induced Water Splitting Causes High – Amplitude Oscillation of pH – Sensitive Layer – by – Layer Assemblies on TiO₂ // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – Т. 55, № 42. – С. 13001-13004.

<https://doi.org/10.1002/mabi.201600127>

Импакт-фактор: 15,336. Квартиль: **Q1**

58. Kopf J., Ulasevich S., Baidukova O., Zhukova Y., Dunlop J. W. C., Fratzl P., Rikeit P., Knaus P., Poznyak S. K., Andreeva D. V., **Skorb E. V.** Ultrasonically Produced Porous Sponge Layer on Titanium to Guide Cell Behavior // *Advanced Engineering Materials*. – 2016. – Т. 18, № 4. – С. 476-483.

<https://doi.org/10.1002/adem.201500456>

Импакт-фактор: 3,862. Квартиль: **Q1**

59. Baidukova O., **Skorb E. V.** Ultrasound – assisted synthesis of magnesium hydroxide nanoparticles from magnesium // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2016. – Т. 31. – Р. 423-428.

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.034>

Импакт-фактор: 7,491. Квартиль: **Q1**

60. Andreeva D. V., Melnyk I., Baidukova O., **Skorb E. V.** Local pH Gradient Initiated by Light on TiO₂ for Light – Triggered Modulation of Polyhistidine – Tagged Proteins // *ChemElectroChem*. – 2016. – Т. 3, № 9. – С. 1306-1310.

<https://doi.org/10.1002/celec.201600268>

Импакт-фактор: 4,590. Квартиль: **Q1**

61. Volkova A. V., Nemeth S., **Skorb E. V.**, Andreeva D. V. Highly efficient photodegradation of organic pollutants assisted by sonoluminescence // *Photochemistry and Photobiology*. – **2015**. – Т. 91, № 1. – С. 59-67.

<https://doi.org/10.1111/php.12352>

Импакт-фактор: 3,421. Квартиль: **Q1**

62. Cherepanov P. V., Melnyk I., **Skorb E. V.**, Fratzl P., Zolotoyabko E., Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Avadhut Y. S., Senker J., Leppert L., Kümmel S., Andreeva D. V. The use of ultrasonic cavitation for near – surface structuring of robust and low – cost AlNi catalysts for hydrogen production // *Green Chemistry*. – **2015**. – Т. 17, № 5. – С. 2745-2749.

<https://doi.org/10.1111/php.12352>

Импакт-фактор: 10.182. Квартиль: **Q1**

63. Baidukova O., Möhwald H., Mazheika A. S., Sviridov D. V., Palamarciuc T., Weber B., Cherepanov P. V., Andreeva D. V., **Skorb E. V.** Sonogenerated metal – hydrogen sponges for reactive hard templating // *Chemical Communications*. – **2015**. – Т. 51, № 36. – С. 7606-7609.

<https://doi.org/10.1039/c4cc10026c>

Импакт-фактор: 6.222. Квартиль: **Q1**

64. Tebbe M., Cherepanov P., **Skorb E. V.**, Poznyak S. K., De Abajo J. G., Fery A., Andreeva D. V., Puebla R. A. A., Pazos – Perez N. SERS platforms of plasmonic hydrophobic surfaces for analyte concentration: Hierarchically assembled gold nanorods on anodized aluminum // *Particle and Particle Systems Characterization*. – **2014**. – Т. 31, № 11. – С. 1134-1140.

<https://doi.org/10.1002/ppsc.201400062>

Импакт-фактор: 3,310. Квартиль: **Q1**

65. **Skorb E. V.**, Baidukova O., Andreeva O. A., Cherepanov P. V., Andreeva D. V. Formation of polypyrrole/metal hybrid interfacial layer with self – regulation functions via ultrasonication // *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*. – **2013**. – Т. 2, № 3. – С. 123-129.

<https://doi.org/10.1680/bbn.13.00003>

Импакт-фактор: 1.291

66. Virost M., Pflieger R., **Skorb E. V.**, Ravoux J., Zemb T., Möhwald H. Crystalline silicon under acoustic cavitation: From mechanoluminescence to amorphization // *Journal of Physical Chemistry C*. – **2012**. – Т. 116, № 29. – С. 15493-15499.

<https://doi.org/10.1021/jp305375r>

Импакт-фактор: 4,126. Квартиль: **Q1**

67. **Skorb E. V.**, Baidukova O., Goyal A., Brotchie A., Andreeva D. V., Möhwald H. Sononanoengineered magnesium – polypyrrole hybrid capsules with synergetic trigger release // *Journal of Materials Chemistry*. – **2012**. – Т. 22, № 27. – С. 13841-13848.

<https://doi.org/10.1039/c2jm30768e>

Импакт-фактор: 6,626. Квартиль: **Q1**

68. **Skorb E. V.**, Andreeva D. V., Möhwald H. Generation of a porous luminescent structure through ultrasonically induced pathways of silicon modification // *Angewandte Chemie International Edition*. – **2012**. – Т. 51, № 21. – С. 5138-5142.

<https://doi.org/10.1002/anie.201105084>

Импакт-фактор: 15,336. Квартиль: **Q1**

69. Pazos – Perez N., Schäferhans J., **Skorb E. V.**, Fery A., Andreeva D. V. Ultrasound driven formation of metal – supported nanocatalysts // *Microporous and Mesoporous Materials*. – **2012**. – Т. 154. – С. 164-169.

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.011>

Импакт-фактор: 5,34. Квартиль: **Q1**

70. Gensel J., Borke T., Pérez N. P., Fery A., Andreeva D. V., Betthausen E., Müller A. H. E., Möhwald H., **Skorb E. V.** Cavitation engineered 3D sponge networks and their application in active surface construction // *Advanced Materials*. – **2012**. – Т. 24, № 7. – С. 985-989.

<https://doi.org/10.1002/adma.201103786>

Импакт-фактор: 30,849. Квартиль: **Q1**

71. Dulle J., Nemeth S., **Skorb E. V.**, Irrgang T., Senker J., Kempe R., Fery A., Andreeva D. V. Sonochemical activation of Al/Ni hydrogenation catalyst // *Advanced Functional Materials*. – **2012**. – Т. 22, № 15. – С. 3128-3135.

<https://doi.org/10.1002/adfm.201200437>

Импакт-фактор: 18,808. Квартиль: **Q1**

72. Dulle J., Nemeth S., **Skorb E. V.**, Andreeva D. V. Sononanostructuring of zinc – based materials // *RSC Advances*. – **2012**. – Т. 2, № 32. – С. 12460-12465.

<https://doi.org/10.1039/c2ra22200k>

Импакт-фактор: 3,245. Квартиль: **Q1**

73. Andreeva D. V., Sviridov D. V., Masic A., Möhwald H., **Skorb E. V.**
Nanoengineered metal surface capsules: Construction of a metal – protection system
// *Small*. – **2012**. – Т. 8, № 6. – С. 820-825.

<https://doi.org/10.1002/sml.201102365>

Импакт-фактор: 13,281. Квартиль: **Q1**