

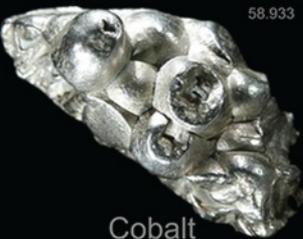
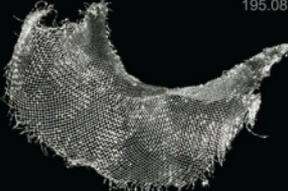
Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Condensed Matter and Interphases

PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том
Vol. 25, № 1
2023

<p>Co 27 58.933</p>  <p>Cobalt</p>	<p>Ni 28 58.693</p>  <p>Nickel</p>	<p>Cu 29 63.546</p>  <p>Copper</p>
<p>Rh 45 102.91</p>  <p>Rhodium</p>	<p>Pd 46 106.42</p>  <p>Palladium</p>	<p>Ag 47 107.87</p>  <p>Silver</p>
<p>Ir 77 192.22</p>  <p>Iridium</p>	<p>Pt 78 195.08</p>  <p>Platinum</p>	<p>Au 79 196.97</p>  <p>Gold</p>

Конденсированные среды и межфазные границы

Рецензируемый научный журнал

Издается с января 1999 года

Выпускается 4 раза в год

Том 25, № 1, 2023

Полнотекстовая версия выпуска на английском языке доступна на сайте: <https://journals.vsu.ru/kcmf>

«Конденсированные среды и межфазные границы» публикует научные статьи на русском и английском языках по актуальным проблемам конденсированного состояния и физико-химическим процессам на границах раздела фаз и в их объеме.

Миссия журнала – обеспечить открытый доступ к результатам оригинальных научно-исследовательских (теоретических и экспериментальных) работ на стыке современных областей химии и физики конденсированного состояния, материаловедения и наноиндустрии, химии твердого тела, неорганической химии, физической химии, а также содействовать обмену актуальной научной информацией по следующим **разделам**: атомное, электронное и кластерное строение твердых тел, жидкостей и межфазных границ; фазовые равновесия и процессы дефектообразования; структура и физико-химические свойства межфазных границ; лазерная термохимия и фотостимулированные процессы на поверхности твердых тел; физико-химия тонких пленок и гетероструктур; кинетика и механизм формирования тонкопленочных структур; электрохимические процессы на межфазных границах; химия поверхностных явлений на сорбентах; приборы и новые методы исследований.

Журнал принимает к публикации: обзоры, оригинальные статьи, краткие сообщения от ведущих ученых России, зарубежных исследователей, преподавателей, аспирантов, студентов.

УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-78771 от 20.07.2020 г.

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по научным специальностям: 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки); 1.4.4. – Физическая химия (химические науки); 1.4.6. – Электрохимия (химические науки); 1.4.15. – Химия твердого тела (химические науки); 1.3.8. – Физика конденсированного состояния (физико-математические науки).

Индексируется и архивируется в: РИНЦ, RSCI, Scopus, Chemical Abstract, EBSCO, DOAJ, CrossRef

Адрес Редакции и Издателя: 394018 Воронеж, Университетская пл. 1
Тел.: +7 (452) 2208445

<https://journals.vsu.ru/kcmf>
E-mail: kcmf@main.vsu.ru

Дата выхода в свет 30.03.2023

Формат 60×84/8. Усл. печ. л.
Тираж 50 экз. Заказ 213

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии Издательского дома ВГУ

394018 Воронеж, ул. Пушкинская, 3

Цена – свободная

Подписной индекс в каталоге «Почта России» ПН134

При перепечатке ссылка на «Конденсированные среды и межфазные границы» обязательна

Материалы журнала доступны по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная



© Воронежский государственный университет, 2023

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

Семенов Виктор Николаевич, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

Эвелина Павловна Домашевская, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Полина Волович, д-р наук, профессор, Научно-исследовательский институт химии (Париж, Франция)

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

Николай Николаевич Афонин, д-р хим. наук, старший научный сотрудник, Воронежский государственный педагогический университет, (Воронеж, Российская Федерация)

Вера Ивановна Васильева, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Александр Викторович Введенский, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Виктор Владимирович Гусаров, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, (Санкт-Петербург, Российская Федерация)

Владимир Ефимович Гутерман, д-р хим. наук, профессор, Южный Федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

Борис Михайлович Даринский, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Павлович Зломанов, д-р хим. наук, профессор, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

Валентин Михайлович Иевлев, д-р физ.-мат. наук, академик РАН, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

Александр Дмитриевич Изотов, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Российская Федерация)

Олег Александрович Козадеров, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Андрей Игоревич Маршаков, д-р хим. наук, профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (Москва, Российская Федерация)

Ирина Яковлевна Миттова, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Виктор Васильевич Никоненко, д-р хим. наук, профессор, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация)

Олег Владимирович Овчинников, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Сергей Николаевич Салтыков, д-р хим. наук, доцент, Новолипецкий металлургический комбинат (Липецк, Российская Федерация)

Владимир Федорович Селеменев, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Андреевич Терехов, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Евгений Анатольевич Тутов, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация)

Павел Павлович Федоров, д-р хим. наук, профессор, Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация)

Виталий Александрович Хоник, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Алексеевич Шапошник, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Андрей Борисович Ярославцев, д-р хим. наук, академик РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Российская Федерация)

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

Бабанлы Магомед Баба, д-р хим. наук, член-корреспондент НАНА, Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан)

Тициато Беллеце, д-р наук, Политехнический университет (Анкона, Италия)

Рахул Марути Мане, д-р наук, Университет Шиваджи (Колхапур, Индия)

Нгуен Ань Тьен, канд. хим. наук, доцент, Педагогический университет (Хошимин, Вьетнам)

Владимир Васильевич Паньков, д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь)

Фриц Шольц, д-р наук, профессор, Институт биохимии университета Грейсвальд (Грейсвальд, Германия)

Матиас Виккледер, д-р наук, профессор, Кёльнский университет, Институт неорганической химии (Кёльн, Германия)

Владимир Сиваков, д-р наук, Институт фотонных технологий им. Лейбница, (Йена, Германия)

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

Вера Алексеевна Логачева, канд. хим. наук, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<i>Бузько В. Ю., Иванин С. Н., Шуткин И. Ю., Горячко А. И., Удодов С. А., Озолин А. В.</i> Атомный состав, микроструктура и электромагнитные свойства микропорошка шунгита		
<i>Бучинская И. И., Ивченко В. А.</i> Растворимость фторидов кальция и стронция в расплаве нитрата натрия и выбор материала тигля для работы с их раствор-расплавами		
<i>Василькова Е. И., Пирогов Е. В., Соболев М. С., Убийвовк Е. В., Мизеров А. М., Середин П. В.</i> Молекулярно-пучковая эпитаксия метаморфного буфера для InGaAs/InP фотодетекторов с высокой фоточувствительностью в диапазоне 2.2–2.6 мкм		
<i>Данилаев М. П., Дорогов Н. В., Дробышев С. В., Карандашов С. А., Клабуков М. А., Куклин В. А.</i> Капсулирование дисперсных частиц оксида меди (I) полилактидом		
<i>Ивашенко Д. В., Урбанович Д. А., Полин И. Ю., Бушинский М. В., Труханов А. В., Паньков В. В.</i> Процессы синтеза дисперсных порошков CoZn ферритов для микроволнового поглощения		
<i>Исмаилова Э. Н., Машадиева Л. Ф., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б.</i> Фазовые равновесия в системе $Cu_2SnSe_3-Sb_2Se_3-Se$		
<i>Крысанова Т. А., Котова Д. Л., Давыдова Е. Г., Крысанов В. А.</i> Термохимические характеристики образования водных растворов иминокислот		
<i>Лисунова Е. И., Перов Н. С., Миттова В. О., Буи Х. В., Нгуен А. Т., Сладкопевцев Б. В., Алехина Ю. А., Кострюков В. Ф., Миттова И. Я.</i> Формирование в процессе глицин-нитратного горения и магнитные свойства наночастиц $YFe_{1-x}Ni_xO_3$		
<i>Маур Д. К., Беленов С. В., Никулин А. Ю., Топорков Н. В.</i> Активность и стабильность PtCo/C электрокатализаторов окисления спиртов		
<i>Морозова Н. Б., Донцов А. И., Федосеева А. И., Введенский А. В.</i> Водородопроницаемость фольги системы Pd-Pb разного состава		
<i>Полковникова Ю. А.</i> Моделирование методом молекулярной динамики процесса прохождения липосомы с циннаризином через гематоэнцефалический барьер		95
<i>Середин П. В., Курило Н. А., Али О. Радам, Буйлов Н. С., Голощапов Д. Л., Ивков С. А., Леньшин А. С., Арсентьев И. Н., Нащекин А. В., Шарофидинов Ш. Ш., Мизеров А. М., Соболев М. С., Пирогов Е. В., Семейкин И. В.</i> Исследования полуполярного нитрида галлия, выращенного на m-сапфире хлоридной газофазной эпитаксией	3 14	103
<i>Славчева Г. С., Артамонова О. В., Бабенко Д. С., Шведова М. А.</i> Исследование влияния модифицирующих добавок на структурообразование и твердение цементных композитов для 3D-печати	20	112
<i>Сокуров А. А.</i> Равновесная форма поверхности развернутого капиллярного мениска	27	125
<i>Титова С. С., Осминкина Л. А., Какулия Ю. С., Чувенкова О. А., Паринаова Е. В., Рябцев С. В., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Кудрявцев А. А., Турищев С. Ю.</i> Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия биогибридных структур клеток 3T3 NIH с интернализированными наночастицами пористого кремния на подложках различных материалов	37 47	132
<i>Трофимова Т. С., Останина Т. Н., Рудой В. М., Мазурина Е. А.</i> Влияние плотности тока на структуру электролитических пен никеля и их каталитические свойства при получении водорода	55	139
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ		
Кафедре общей и неорганической химии Воронежского госуниверситета – 90 лет		149
Профессору Евгению Григорьевичу Гончарову 90 лет	61	150
Вспоминаем профессора Валентина Захаровича Анохина (1937–1991 гг.)	72	152
Правила для авторов – редакция 2023 года		153
Аннотации на английском языке	85	162



Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 5538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10983>

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия биогибридных структур клеток ЗТЗ НИН с интернализированными наночастицами пористого кремния на подложках различных материалов

С. С. Титова¹ ✉, Л. А. Осминкина^{2,3}, Ю. С. Какулия¹, О. А. Чувенкова¹, Е. В. Паринава¹,
С. В. Рябцев¹, Р. Г. Чумаков⁴, А. М. Лебедев⁴, А. А. Кудрявцев⁵, С. Ю. Турищев¹

¹Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Ленинские Горы, 1, 2, Москва 119991, Российская Федерация

³Институт Биологического приборостроения РАН,
ул. Институтская, 7, Пушино 142290, Российская Федерация

⁴Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова 1, Москва 123182, Российская Федерация

⁵Институт Теоретической и Экспериментальной Биофизики РАН,
ул. Институтская, 3, Пушино 142290, Российская Федерация

Аннотация

Работа посвящена исследованию биогибридного материала на основе клеток млекопитающих фибробластов мыши ЗТЗ НИН с иммобилизованными частицами пористого кремния, включающими нанокристаллы размером около 10 нм методом фотоэлектронной спектроскопии. Изучено влияние материала поверхности подложки, на которой выращен биогибридный материал, на возможность проведения исследований физико-химического состояния развитой поверхности. В качестве материала поверхностей для роста клеток и последующей интернализации кремниевых частиц использовался никель и известные своей биосовместимостью золото и титан. Для оценки характера распределения клеток на поверхностях использовался метод оптической микроскопии в режиме отраженного света. Показано, что поверхность никеля не является пригодной для синтеза и последующих исследований биогибридных структур. В то же время на поверхности золота и титана клеточный материал и структуры на его основе доступны для измерений в том числе методом фотоэлектронной спектроскопии - высокоточным методом изучения зарядового состояния атомов и физико-химического состояния поверхности в целом. В рентгеновских фотоэлектронных спектрах показаны все основные компоненты, ожидаемые к обнаружению после высушивания и последующего вакуумирования изучаемых объектов: материала поверхности подложек и массивов клеточных культур, выращенных на подложках. На поверхности никеля сигнала от атомов кремния не обнаружено. В случае золотой поверхности близость энергий связи основных уровней золота (подложка) и кремния (интернализированные частицы) приводит к тому, что существенный по своей интенсивности сигнал атомов золота не позволяет детектировать сигнал от атомов кремния, который слабее по интенсивности. Сигнал атомов кремния в биогибридных структурах надежно детектируется только при использовании подложек титана, в том числе для контрольного образца, содержащего наночастицы пористого кремния без инкубации в клетках. Таким образом, показано, что поверхность фольги титана может быть использована для исследований методом фотоэлектронной спектроскопии биогибридного материала на основе клеток млекопитающих фибробластов мыши ЗТЗ НИН с иммобилизованными частицами пористого кремния. Полученный результат важен для высокоточной диагностики физико-химического состояния биогибридных материалов и структур на их основе с малым содержанием атомов

✉ Титова София Сергеевна, e-mail: titova@phys.vsu.ru

© Титова С. С., Осминкина Л. А., Какулия Ю. С., Чувенкова О. А., Паринава Е. В., Рябцев С. В., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Кудрявцев А. А., Турищев С. Ю., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

кремния при решении задач изучения совместимости и возможностей использования кремниевых наноматериалов для медицинских, в том числе терапевтических и иных приложений.

Ключевые слова: биогибридный материал, наночастицы пористого кремния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, клетки млекопитающих

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках научного проекта № 19-72-20180. Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения N 075-15-2021-1351 в части методологии измерений рентгеновских фотоэлектронных спектров.

Для цитирования: Титова С. С., Осминкина Л. А., Какулия Ю. С., Чувенкова О. А., Парина Е. В., Рябцев С. В., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Кудрявцев А. А., Турищев С. Ю. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия биогибридных структур клеток 3Т3 NIH с интернализированными наночастицами пористого кремния на подложках различных материалов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 132–138. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10983>

For citation: Titova S. S., Osminkina L. A., Kakuliia I. S., Chuvenkova O. A., Parinova E. V., Ryabtsev S. V., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Kudryavtsev A. A., Turishchev S. Yu. X-ray photoelectron spectroscopy of hybrid 3T3 NIH cell structures with internalized porous silicon nanoparticles on substrates of various materials. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 132–138. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10983>

1. Введение

Биогибридные структуры, являющиеся по сути сочетанием биологических объектов и неорганических материалов [1–4], находятся на стыке предметного интереса физики, химии и биологии, что стимулирует особое внимание к свойствам таких объектов и составляет предмет исследований высокоточными диагностическими методами. Физико-химические процессы при интернализации неорганических частиц в живые клетки, сопряженные с этим изменения физико-химического состояния, состава, структуры и иных свойств изучены недостаточно, иногда фрагментарно. С другой стороны, информация о результате протекания этих процессов безусловно важна при изучении вопросов применения биогибридных структур. Не являются исключением и структуры, в которых внедряемым объектом выступают наночастицы кремния [4–6]. Наночастицы кремния, благодаря своим особым биологическим свойствам, таким как биосовместимость [6–7], биodeградируемость [8–9], сенсибилизация воздействий [10–11] и низкая токсичность [6, 12], представляют собой перспективный материал в областях терапии и диагностики (тераностики) [4, 10, 13]. Стоит отметить, что наночастицы, созданные из кристаллического кремния, уступают в эффективности наночастицам, сформированным из пористого кремния, в первую очередь, из-за крайне развитой поверхности [14]. Поэтому изучение биогибридных структур, для которых внедряемым элементом являются наночастицы пористого кремния, актуально и востребовано.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) обладает крайне высо-

кой чувствительностью к физико-химическому состоянию развитой поверхности [15–17]. Актуальным вопросом является установление применимости метода РФЭС к изучению биогибридных структур, где одна из основных задач – выбор материала, на который будет нанесена сложная по составу и структуре проба. Потребность в адекватном выборе подложки продиктована вопросами хранения и транспортировки готовой пробы, ее стабильности во времени и в целом эффективностью выбора исследовательской стратегии. Материал подложки должен быть инертным к биологическим процессам, происходящим при формировании пробы на ее поверхности, с другой стороны, подложка не должна вносить значимый вклад в результаты спектроскопических, микроскопических или иных исследований. Вопрос пригодности различных материалов подложек, на поверхность которых может быть проведено наложение биогибридного материала для исследования методом РФЭС, исследован в данной работе.

2. Экспериментальная часть

Для изучения пригодности подложки при регистрации РФЭС данных были выбраны следующие материалы: фольга никеля (AlfaAesar, 99.7%), пленка золота толщиной порядка 100 нм на фольге никеля, сформированная магнетронным распылением золотой мишени (99.99%), и фольга титана (AlfaAesar, 99.5%). Биогибридный материал представлял собой клеточную культуру фибробластов мыши 3Т3 NIH с иммобилизованными частицами пористого кремния, включающими нанокристаллы размером ~ 10 нм по данным [18]. Клетки выращивались в чашках Петри на выбранных подложках, после

чего инкубировались с наночастицами пористого кремния (ПКНЧ) в течение 24–72 часов. ПКНЧ получались механическим измельчением пленок пористого кремния в режиме суспензии в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 [14, 19]. Пленки пористого кремния были изготовлены методом электрохимического травления пластин кристаллического кремния с-Si (100) в течение часа в $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$ (плотность тока $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$) [14, 19]. Использовались суспензии наночастиц с концентрацией $0.5 \text{ mg}/\text{ml}$. По истечении времени клетки фиксировались формальдегидом, затем промывались и высушивались. Полученные указанным способом образцы были названы в соответствии с материалом подложки, как BioHyb on Ni, BioHyb on Au, BioHyb on Ti. В качестве контрольного образца на фольгу титана нанесли суспензию наночастиц кремния, которая была высушена в естественных условиях перед вакуумированием в камере спектрометра: образец pSi NPs on Ti. Полученные пробы изучались на оптическом микроскопе Bresser science MTL-201 в режиме отраженного света для наблюдения специфики в расположении клеток и сбора статистики покрытия подложек клеточным материалом.

Исследования методом РФЭС производились на модуле ЭСХА сверхвысоковакуумной экспериментальной станции НАНОФЭС синхротрона «КИСИ-Курчатов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Москва), оснащенный энергоанализатором SPECS Phoibos 150 [20]. Использовалось монохроматизированное AlK α излучение рентгеновской трубки (1486.61 эВ), глубина информативного слоя составила ~ 2–3 нм [21]. Были зарегистрированы обзорные спектры в диапазоне энергий связи 0–1200 эВ. Использовался стандартный подход к калибровке данных, основанный на независимой регистрации сигнала чистой золотой фольги (Au 4f), так как из-за наличия клеточного материала на поверхности фольг использовать стандартную калибровку по C1s линии углеводородных загрязнений [21] не представлялось возможным. Для сопоставления и анализа основных особенностей РФЭС спектров использовались известные базы данных [21–23].

3. Результаты и обсуждение

Режимы формирования биогибридных структур, включая времена и концентрации компонентов, подбирались при инкубации так, чтобы на поверхности подложек формировался слой

толщиной в одну клетку без значительных агрегаций. Процесс контролировался микроскопически. Результаты оптической микроскопии (рис. 1) показали заметные различия в покрытии поверхностей клетками, содержащими ПКНЧ. В случае образцов BioHyb on Au и BioHyb on Ti в отличие от образца BioHyb on Ni (рис. 1, указаны стрелками), видна целостная, уплотненная структура клеточного материала, распределенного по поверхности. В случае никеля покрытие клетками смазано и их количество невелико. Для золотой поверхности края клеточных структур резче, четче, что подтверждает известную биосовместимость золота [24, 25]. Однако заметны значительные площади поверхности золота, которые не покрыты клеточным материалом, что может дать значительную интенсивность сигнала РФЭС от подложки, а не от гибридных структур. Для фольги титана, который также известен своей биосовместимостью, количество клеток на поверхности максимально, покрытие более однородно, равномерно.

Статистические диаграммы, рассчитанные в программном пакете ImageJ, показывают, что в случае образцов «BioHyb on Ni» и «BioHyb on Au» совокупная площадь структурных элементов (на рис. 1) биогибридного материала на поверхности значительно меньше в сравнении с образцом «BioHyb on Ti».

Процентное соотношение совокупных площадей биогибридных структур к общей площади подложки для образца «BioHyb on Ni» составило 17 %. Это значение меньше, чем для «BioHyb on Au» и «BioHyb on Ti» (23 и 24 % соответственно). Таким образом, с точки зрения покрытия поверхности никель можно признать наименее пригодным. При инкубации никель и его оксиды могут быть токсичными по отношению к клеткам (с наночастицами кремния) [24]. Помимо этого, за счет слабой адгезии клеточного материала на поверхности никеля значительная часть клеток разрушается при сушке и вакуумировании, покидая подложку.

Результаты исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии представлены обзорными спектрами на рис. 2. Видно, что в спектре биогибридной структуры на никелевой подложке (рис. 2, «BioHyb on Ni») присутствуют линии основных уровней и Оже-серий натрия, никеля, углерода, азота и кислорода. Отсутствие линий кремния может свидетельствовать о недостаточном для детектирования количестве ПКНЧ, внедренных в клеточную культуру, об

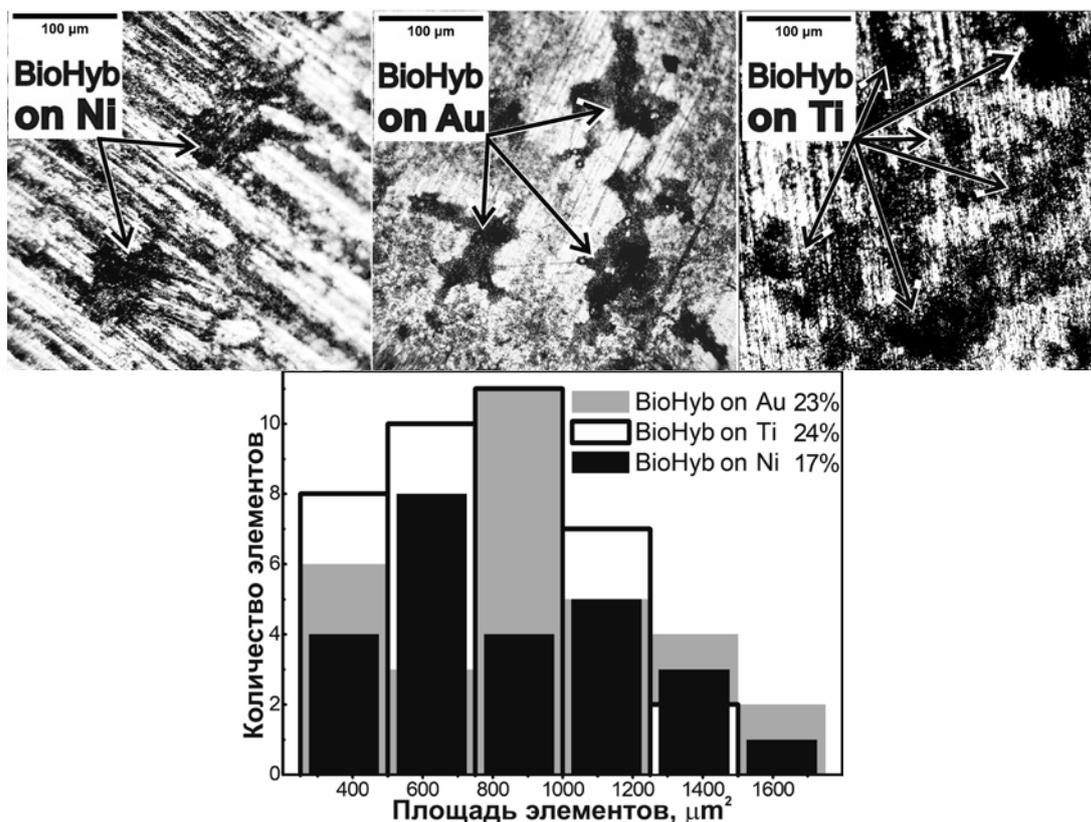


Рис. 1. Оптическая микроскопия и статистические диаграммы для биогибридных образцов, выращенных на никеле («BioHyb on Ni»), золоте («BioHyb on Au») и титане («BioHyb on Ti»)

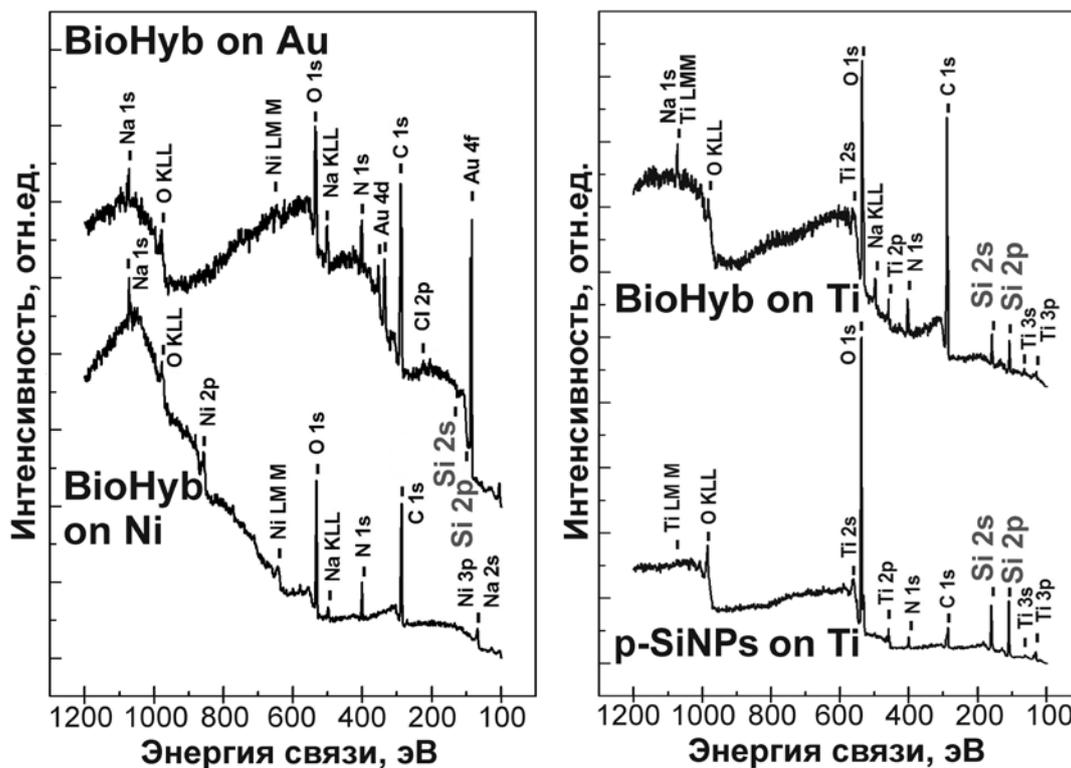


Рис. 2. Обзорные спектры РФЭС для биогибридного материала, выращенного на золоте (BioHyb on Au), никеле (BioHyb on Ni), титане (BioHyb on Ti), а также контрольный образец суспензии ПКНЧ на титановой подложке, высушенной в естественных условиях

их полном отсутствии в образце. Наличие линий натрия и азота может быть обусловлено компонентами питательной среды, использованной при выращивании клеток или непосредственно элементами клеточной культуры.

В обзорном спектре для образца «BioHyb on Au» (рис. 2) присутствуют линии углерода, азота, кислорода, натрия, хлора, никеля и, возможно, кремния, хотя особо интенсивной является линия золота Au 4f. Наличие сигнала от атомов никеля в обзорном спектре, вероятнее всего, связано с попаданием части пластины никеля, не покрытой золотом, под рентгеновский пучок при съемке спектров. Линии натрия и азота связаны с компонентами питательной среды, использованной при выращивании клеток или непосредственно элементами клеточной культуры. Стоит отметить, что крайне высокая интенсивность линии спин-дублета золота $4f_{5/2,7/2}$ при энергиях 84 эВ и 87 эВ практически нивелировала возможность наблюдения и регистрации линии кремния Si 2p при энергиях связи ~ 100 эВ (как и Si 2s, ~ 150 эВ). В указанных областях наблюдения сигнал от остовных линий кремния, вероятно, имеется, однако его интенсивность, в силу незначительного количества вещества ПКНЧ (возможно экранированного био-оболочкой клетки) существенно мала. В том числе на уровне интенсивности фона обзорного РФЭС спектра, формируемого неупруго рассеянными электронами атомов золота подложки, которых количественно гораздо больше, чем атомов кремния. Это делает золото непригодным материалом для исследования биогибридных структур с наночастицами кремния, несмотря на хорошую биосовместимость. Таким образом, присутствие интенсивных линий золота $4f_{7/2,5/2}$ препятствует идентификации и дальнейшему изучению исследуемых биогибридных материалов.

В свою очередь, в спектре образца «BioHyb on Ti» (рис. 2) можно выделить линии титана, углерода, азота, кислорода, натрия и кремния. Линии натрия и азота, как и ранее, обусловлены наличием этих элементов в составе клеточного материала. Здесь линии кремния значительно интенсивны и хорошо детектируемы, и, как следствие, можно подчеркнуть, что образец содержит достаточное количество наночастиц пористого кремния для их четкого детектирования методом РФЭС. Линии от подложки из титана находятся далеко от линий кремния и не мешают их идентификации.

В качестве сопоставления приведен обзорный спектр исходных наночастиц пористого

кремния, высушенных из их суспензии на подложке титана в естественных условиях перед вакуумированием (рис. 2, «pSi NPs on Ti»). В спектре наблюдаются все линии, характерные для биогибридного образца, выращенного на поверхности титана (рис. 2 «BioHyb on Ti»), за исключением линии натрия, являющейся, по всей видимости, компонентом органических соединений. Наблюдение линии азота слабой интенсивности может быть связано со спецификой очистки поверхности фольги титана.

4. Заключение

В работе показано, что по данным оптической микроскопии для выращивания биогибридных структур с последующей интернализацией кремниевого наноматериала и изучения таких объектов наилучшими материалами подложки являются золото и титан. Биогибридная структура обладает хорошей адгезией к материалам таких подложек и стабильна в своем распределении на поверхности. Применение метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для изучения зарядового состояния атомов поверхностей, их физико-химического состояния, включая подложку, клетки и частицы кремния, исключает использование поверхностей золота. Показано, что для РФЭС исследований биогибридного материала на основе клеток млекопитающих фибробластов мыши 3Т3 NIH с иммобилизованными частицами пористого кремния может быть использована поверхность фольги титана. Полученный результат может быть использован для высокоточной диагностики физико-химического состояния биогибридных материалов и структур на их основе с малым содержанием атомов кремния, что необходимо для изучения совместимости и возможностей использования кремниевых наноматериалов для медицинских, в том числе терапевтических и иных приложений.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Sun L., Yu Y., Chen Z., Bian F., Ye F., Sun L., Zhao Y. Biohybrid robotics with living cell actuation. *Chemical Society Reviews*. 2020;49: 4043–4069. <https://doi.org/10.1039/d0cs00120a>
- Ragni R., Scotognella F., Vona D., ... Farinola G. M. Hybrid photonic nanostructures by in vivo incorporation of an organic fluorophore into diatom algae. *Advanced Functional Materials*. 2018;28: 1706214. <https://doi.org/10.1002/adfm.201706214>
- Martins M., Toste C., Pereira A. C. Enhanced light-driven hydrogen production by self-photosensitized biohybrid systems. *Angewandte Chemie International Edition*. 2021;133: 9137–9144. <https://doi.org/10.1002/anie.202016960>
- Mishra A., Melo J. S., Agrawal A., Kashyap Y., Sen D. Preparation and application of silica nanoparticles-Ocimum Basilicum Seeds Bio-Hybrid for the efficient immobilization of Invertase enzyme. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2020;188: 110796. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110796>
- Mishra A., Pandey V. K., Shankar B. S., Melo J. S. Spray drying as an efficient route for synthesis of silica nanoparticles-sodium alginate biohybrid drug carrier of doxorubicin. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2021;197: 111445. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111445>
- Ciobanu M., Pirvu L., Paun G., ... Parvulescu V. Development of a new (bio)hybrid matrix based on Althaea Officinalis and Betonica Officinalis extracts loaded into mesoporous silica nanoparticles for bioactive compounds with therapeutic applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2019;51: 605–613. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.03.040>
- Guo D., Ji X., Peng F., Zhong Y., Chu B., Su Y., He Y. Photostable and biocompatible fluorescent silicon nanoparticles for imaging-guided co-delivery of sirna and doxorubicin to drug-resistant cancer cells. *Nano-Micro Letters*. 2019;11: 27. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0257-1>
- Gongalsky M. B., Sviridov A. P., Bezsudnova Yu. I., Osminkina L. A. Biodegradation model of porous silicon nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2020;190: 110946. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110946>
- Xu W., Tamarov K., Fan L., ... Lehto V.-P. Scalable synthesis of biodegradable black mesoporous silicon nanoparticles for highly efficient photothermal therapy. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;10: 23529–23538. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04557>
- Oleshchenko V. A., Kharin A. Yu., Alykova A. F., ... Timoshenko V. Yu. Localized infrared radiation-induced hyperthermia sensitized by laserablated silicon nanoparticles for phototherapy applications. *Applied Surface Science*. 2020;516: 14566. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145661>
- O'Farrell N., Houlton A., Horrocks B. R. Silicon nanoparticles: applications in cell biology and medicine. *International Journal of Nanomedicine*. 2006;1(4): 451–472. <https://doi.org/10.2147/nano.2006.1.4.451>
- Ahire J. H., Behray M., Webster C. A., ... Chao Y. Synthesis of carbohydrate capped silicon nanoparticles and their reduced cytotoxicity, in vivo toxicity, and cellular uptake. *Advanced Healthcare Materials*. 2015;4: 1877–1886. <https://doi.org/10.1002/adhm.201500298>
- Juère E., Kleitz F. On the nanopore confinement of therapeutic drugs into mesoporous silicamaterials and its implications. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018;270: 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.031>
- Osminkina L. A., Gongalsky M. B., Motuzuk A. V., Timoshenko V. Y., Kudryavtsev A. A. Silicon nanocrystals as photo- and sono-sensitizers for biomedical applications. *Applied Physics B*. 2011;105: 665–668. <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4562-8>
- Паринова Е. В., Антипов С. С., Беликов Е. А., ... Турищев С. Ю. Исследования био- наногибридного материала на основе бактериального ферритин-подобного белка Dps методами ПЭМ и РФЭС. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 265–272. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2532>
- Shchukarev A., Backman E., Watts S., Salenting S., Urban C. F., Ramstedt M. Applying Cryo-X-ray photoelectron spectroscopy to study the surface chemical composition of fungi and viruses. *Frontiers in Chemistry*. 2021;9: 666853. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.666853>
- Shaposhnik A. V., Shaposhnik D. A., Turishchev S. Yu., ... Morante J. R. Gas sensing properties of individual SnO₂ nanowires and SnO₂ sol-gel nanocomposites. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2019;10: 1380–1390. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.136>
- Koyuda D. A., Titova S. S., Tsurikova U. A., ... Turishchev S. Yu. Composition and electronic structure of porous silicon nanoparticles after oxidation under air- or freeze-drying conditions. *Materials Letters*. 2022;312: 131608. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131608>
- Osminkina L. A., Agafilushkina S. N., Kropotkina E. A., ... Gambaryan A. S. Antiviral adsorption activity of porous silicon nanoparticles against different pathogenic human viruses. *Bioactive Materials*. 2022;7: 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.06.001>
- Лебедев А. М., Меньшиков К. А., Назин В. Г., Станкевич В. Г., Цетлин М. Б., Чумаков Р. Г. Фотоэлектронный канал «НаноФЭС» Курчатовского Источника Синхротронного Излучения. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные*

исследования. 2021;10: 44-49. <https://doi.org/10.31857/S1028096021100125>

21. John F. Moulder *handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. John F. Moulder [et.al]. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division; 1992. 261 p.

22. Crist B. V. *Handbook of the elements and native oxide*. XPS International, Inc., 1999.

23. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 4.1*. Режим доступа: www.srdata.nist.gov/xps

24. Gonchar K. A., Zubairova A. A., Schleusener A., Osminkina L. A., Sivakov V. Optical properties of silicon nanowires fabricated by environment-friendly chemistry. *Nanoscale Research Letters*. 2016;11(1): 357. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1568-5>

25. Georgobiani V. A., Gonchar K. A., Zvereva E. A., Osminkina, L. A. Porous silicon nanowire arrays for reversible optical gas sensing. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2018;215(1): 1700565. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700565>

Информация об авторах

Титова София Сергеевна, лаборант-физик кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6860-401X>
titova@phys.vsu.ru

Осминкина Любовь Андреевна, к. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник, физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7485-0495>
osminkina@physics.msu.ru

Какулия Юлия Сергеевна, ведущий инженер кафедры общей физики, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0953-9024>
kakuliia@phys.vsu.ru

Чуvenкова Ольга Александровна, к. ф.-м. н., старший научный сотрудник, совместная научно-образовательная лаборатория «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежского государственного университета и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5701-6909>
chuvenkova@phys.vsu.ru

Паринова Елена Владимировна, к. ф.-м. н., научный сотрудник, совместная научно-образовательная лаборатория «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежского государственного университета и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2817-3547>
parinova@phys.vsu.ru

Рябцев Станислав Викторович, д. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник, совместная научно-образовательная лаборатория «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежского государственного университета и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7635-8162>
ryabtsev@phys.vsu.ru

Чумаков Ратибор Григорьевич, к. ф.-м. н., старший научный сотрудник, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3737-5012>
ratibor.chumakov@gmail.com

Лебедев Алексей Михайлович, к. ф.-м. н., старший научный сотрудник, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4436-6077>
lebedev.alex.m@gmail.com

Кудрявцев Андрей Александрович, к. ф. м. н., ведущий научный сотрудник, Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН (Пущино, Российская Федерация).

centavr42@mail.ru

Турищев Сергей Юрьевич, д. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>
tsu@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022; одобрена после рецензирования 15.11.2022; принята к публикации 22.11.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.