



ПОЛИТЕХ
Санкт-Петербургский
политехнический университет
Петра Великого

На правах рукописи

Величко Елена Николаевна

Эффекты кластеризации в магнитных и биомолекулярных наноструктурах

Специальности: 01.04.21 – Лазерная физика

01.04.04 – Физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург
2021

Работа выполнена в Высшей школе прикладной физики и космических технологий,
Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого

Научный консультант: профессор, д.ф.-м.н. Климчицкая Галина Леонидовна, профессор
Высшей школы прикладной физики и космических технологий, Санкт-Петербургского
политехнического университета Петра Великого

Официальные оппоненты:

академик РАН, профессор, д.ф.-м.н., **Галль Лидия Николаевна**, главный научный
сотрудник Института аналитического приборостроения Российской академии наук

д.ф.-м.н. **Князьков Анатолий Викторович**, профессор кафедры О7 «Информационные
системы и программная инженерия», БГТУ "ВОЕНМЕХ" им. Д.Ф. Устинова

профессор, д.ф.-м.н. **Шандаров Станислав Михайлович**, главный научный сотрудник
НОЦ «Нелинейная оптика, нанофотоника и лазерные технологии» (НОНЛТ), ФГБОУ ВО
«Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук

Защита состоится 21 октября 2021 г. в 14-00

на заседании диссертационного совета У.01.04.21 Федерального государственного
автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский
политехнический университет Петра Великого»
(195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, 2 учебный корпус, аудитория 347).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке

и на сайте <https://www.spbstu.ru/science/the-department-of-doctoral-studies/defences-calendar/>

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего
образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Автореферат разослан " ____ " _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

к.ф.-м.н., доцент, Медведев А.В.

Актуальность

Актуальность темы работы обусловлена мировой тенденцией к миниатюризации электронных устройств и поиску новых принципов их построения.

В частности, в рамках приоритетного направления "Индустрия наносистем" актуальны исследования эффектов кластеризации в двух перспективных для использования в наноэлектронике средах – магнитных жидкостях и биомолекулярных системах.

В настоящее время исследования наноразмерных объектов в жидких средах проводятся, в основном, лазерными методами, которые, несмотря на уже полученные значительные результаты, требуют дальнейшего развития теоретических и практических подходов когерентной оптики, расширяющих имеющиеся возможности исследования динамических и структурных характеристик биомолекулярных и магнитных нанокластеров.

Более того, на нанометровых масштабах требуются серьезные фундаментальные исследования роли электромагнитных флуктуаций и индуцированных ими сил как в жидких средах, содержащих кластеры магнитных наночастиц, так и в тонких биомолекулярных структурах на подложках.

Диссертационная работа направлена на создание лазерных методов исследования биомолекулярных кластеров и магнитных наноструктур в жидкостях, а также на развитие теории флуктуационных сил в данных средах для выявления способов управления характеристиками формируемых структур в диапазоне от характерных размеров макромолекул до нескольких нанометров.

Для понимания общих закономерностей кластеризации в столь широком диапазоне размеров требуется разработать экспериментальные и теоретические методы исследования, позволяющие найти общие принципы образования кластеров. При этом для изучения эффектов кластеризации на нанометровых масштабах актуальным является развитие методов лазерной спектроскопии, а с учетом перспективы дальнейшего уменьшения масштабов приобретает особое значение развитие фундаментальных теоретических методов, учитывающих электромагнитные флуктуации.

Указанные исследования имеют большую теоретическую и практическую значимость для развития новых подходов к созданию гибридных наноэлектронных устройств следующих поколений.

Цель работы:

Разработка методов лазерной корреляционной спектроскопии и развитие теории флуктуационных сил, направленные на изучение эффектов кластеризации в магнитных и биомолекулярных наноструктурах.

Задачи:

1. Создание и применение метода лазерной корреляционной спектроскопии (ЛКС) повышенной эффективности для анализа динамики и эффектов кластеризации в полидисперсных магнитных и биомолекулярных растворах в диапазоне размеров частиц от 0,7 до 2000 нм.
2. Развитие, с учетом полученных экспериментальных данных, теории флуктуационных сил, действующих между элементами микроэлектронных устройств, разделенными жидкостью с магнитными наночастицами и их кластерами, в диапазоне расстояний от нескольких нанометров до нескольких микрометров.
3. Разработка комплекса экспериментальных методов лазерной спектроскопии и оптической микроскопии для исследования процессов агрегации в жидких магнитных и биомолекулярных системах и экспериментальная верификация разработанных методов в исследованиях наноструктур в растворах.
4. Разработка и апробация способов формирования самоорганизующихся биомолекулярных пленок, иммобилизованных на диэлектрической подложке, а также способов изучения структур и процессов, происходящих при различных условиях дегидратации пленок.
5. Развитие теоретических подходов к изучению эффектов электромагнитных флуктуаций в тонких биомолекулярных пленках с целью повышения их функциональности и исследование проблемы стабильности тонких биомолекулярных пленок в зависимости от материала подложки и включения в их состав металлических наночастиц.

Научная новизна:

1. **Впервые разработанный и реализованный** метод лазерной корреляционной спектроскопии повышенной эффективности позволяет анализировать размерный состав моно- и полидисперсных растворов в диапазоне от 0,7 до 2000 нм, в том числе содержащих кластеры магнитных и биомолекулярных наночастиц в статике и динамике.
2. **Впервые предложенный и реализованный** метод решения обратной задачи светорассеяния позволяет учитывать несферичность формы исследуемых наноструктур в полидисперсных растворах и определять продольные и поперечные размеры кластеров в диапазоне аспектных отношений от 0,5 до 1.
3. **Впервые исследованы** явления кластеризации магнитных наночастиц в воде и керосине. Выявлено, что в растворах магнетита в воде и керосине единичные магнитные частицы характеризуются сферической формой с характерными размерами 7-10 нм, а образующиеся кластеры - вытянутой эллипсоидальной формой с аспектным отношением от 0,5 до 0,96.
4. **Впервые получены** зависимости размерного состава кластеров биомолекулярной жидкости с добавлением частиц магнетита в зависимости от их концентрации.

5. **Впервые** теория флуктуационных сил распространена на трехслойные системы, содержащие жидкие пленки на основе керосина и воды с наночастицами магнетита, и показано, что наличие наночастиц в жидкой пленке между пластинами может приводить к более чем вдвое большему флуктуационному давлению. Впервые изучена зависимость этого давления от диаметра и объемной доли наночастиц, а также от расстояния между пластинами.
6. **Впервые обнаружен** эффект влияния кластеризации магнитных наночастиц на давление флуктуационных сил, а также эффект изменения знака давления флуктуационных сил при объединении наночастиц магнетита в кластеры. Впервые доказано, что добавление магнитных наночастиц к водной прослойке приводит к увеличению расстояний между пластинами, при которых давление флуктуационных сил является отталкивающим.
7. **Разработанные** усовершенствованные методы лазерной спектроскопии позволяют проводить анализ размеров частиц и их кластеров в жидких средах с различной оптической плотностью. Разработанный усовершенствованный метод электрофоретического светорассеяния на призме полного внутреннего отражения позволяет анализировать электрокинетические параметры растворов в образцах с объемом, не превышающим 5 мкл, а также характеризовать седиментационную устойчивость магнитных и биомолекулярных жидкостей.
8. **Впервые выявлены** особенности морфологии пространственных структур тонких белковых пленок в зависимости от условий их формирования: концентрации белков в растворе, начального объема раствора, внешнего электрического поля, наличия примесей.
9. **Впервые предложена модель** зависящей от частоты диэлектрической проницаемости пептидной пленки на основе воды. Впервые показано, что для изолированной пептидной пленки флуктуационная свободная энергия всегда отрицательна, тогда как для пептидных пленок на диэлектрической подложке эта энергия может принимать как отрицательные, так и положительные значения в зависимости от толщины пленки и объемной доли воды.
10. **Впервые установлено**, что флуктуационное давление в тонкой пептидной пленке на подложке из кварцевого стекла меняет свой знак с отрицательного на положительный при уменьшении толщины пленки до определенного значения, зависящего от объемной доли воды, что делает пленку менее стабильной. Установлено, что пептидная пленка становится более стабильной при включении в ее состав металлических наночастиц.

Методология диссертационного исследования

Математический аппарат, используемый в диссертационном исследовании, основан на теории рассеяния света в приближении однократного рассеяния, принципах решения обратных некорректных задач светорассеяния с

использованием регуляризации Тихонова, а также на фундаментальной теории Лифшица дисперсионных сил, обусловленных вакуумными и тепловыми флуктуациями электромагнитного поля.

При разработке аппаратной реализации методов решения поставленных задач применялись признанные научным сообществом принципы построения аппаратуры лазерной спектроскопии и оптического анализа. Используется системный подход к проведению экспериментальных и теоретических изысканий и анализу их результатов. В работе были использованы взаимодополняющие экспериментальные и теоретические подходы, позволившие комплексно изучить наблюдаемые явления и процессы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанный метод лазерной корреляционной спектроскопии позволяет определять продольные и поперечные составляющие размеров наноструктур несферичной формы в жидкостях. Единичные магнитные частицы характеризуются сферической формой, а образующиеся кластеры - вытянутой эллипсоидальной формой с аспектным отношением от 0,5 до 0,96.
2. Предложенный алгоритм решения обратной некорректной задачи нахождения размера рассеивателей позволяет анализировать размеры наноструктур в моно- и полидисперсных растворах и суспензиях в диапазоне размеров частиц 0,7–2000 нм и определять динамику кластеризации.
3. Разработанная методика позволяет рассчитать флуктуационные силы между пластинами из различного материала, разделенными жидкой магнитной пленкой толщиной менее микрометра, в зависимости от типа жидкости, расстояния между пластинами, диаметра и концентрации магнитных наночастиц и характера их кластеризации.
4. Предложенные теоретические подходы позволяют определить условия, при которых флуктуационные силы, действующие через жидкую магнитную пленку, становятся притягивающими или отталкивающими.
5. Разработанные и реализованные методы лазерной спектроскопии позволяют расширить возможности анализа размеров и процессов кластеризации на жидкие среды с различной оптической плотностью.
6. Предложенная методика анализа самоорганизованных дегидратированных биомолекулярных пленок позволила выявить особенности формирования периодических микроструктур в зависимости от исходного объема раствора, концентрации белка, температуры и наличия внешнего электрического поля.
7. Предложенный подход к нахождению флуктуационных свободной энергии и давления пептидной пленки позволяет определить значения толщины пленки в диапазоне 100-200 нм и процентной доли содержащейся в ней воды, повышающие её стабильность.
8. Обнаружен эффект повышения стабильности пленки за счет включения в ее состав металлических наночастиц.

Достоверность полученных результатов подтверждается проведением расчетов в строгом соответствии с подтвержденными математическим аппаратом электродинамики, статистической физики, лазерной спектроскопии и численными методами решения обратных некорректных задач, а также публикациями в ведущих рецензируемых мировых научных журналах и полученными шестью свидетельствами РИД. Достоверность обеспечена применением современных апробированных методов экспериментальных и теоретических исследований и высокой воспроизводимостью экспериментальных данных. Полученные результаты хорошо согласуются с данными опубликованных научных исследований в случаях, когда такое сопоставление возможно.

Практическая и теоретическая значимость работы

Практическая значимость работы заключается в создании и реализации нового метода ЛКС (патент №183438 от 05.04.2018), позволяющего определять размерный состав полидисперсных растворов биомолекулярных и магнитных жидкостей.

Разработанный комплекс методик лазерной спектроскопии позволяет изучать динамику кластеризации в магнитных и биомолекулярных жидкостях.

Новые подходы к решению задачи светорассеяния позволяют выделять продольные и поперечные компоненты размеров наноструктур несферичной формы в цилиндрическом и эллипсоидальном приближении.

Разработанная методика дегидратации биомолекулярных пленок с учетом изученных процессов самоорганизации позволяет проводить моделирование и выбор режимов формирования пленок.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке фундаментального метода анализа и математической модели расчета свободной энергии и давления флуктуационных сил, действующих в трёхслойных системах из двух пластин, разделенных магнитной жидкостью, а также в тонкой пептидной пленке, нанесенной на различные подложки, с добавлением металлических наночастиц.

Личный вклад диссертанта

В представленной работе сосредоточены основные результаты многолетней научной деятельности соискателя в Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого, полученные автором лично или при его непосредственном участии по усовершенствованию методов лазерной спектроскопии, расширению теории флуктуационных сил на случай магнитных и пептидных пленок, а также их применения для разработки элементов биомолекулярной электроники.

В работу также вошли результаты научных исследований, полученных при выполнении следующих научных проектов: №21-72-20029 РФФ

"Суперкомпьютерное моделирование и технология биомолекулярных пленочных структур"; № 20-32-90121 РФФИ «Исследование взаимодействия биоткани и лазерного излучения методами поляриметрии»; Госзадание FSEG-2020-0024 "Прецизионная спектроскопия квантовых систем и нанообъектов в широком диапазоне энергий"; № 19-32-90130 РФФИ «Исследование процессов самоорганизации в пленках биологических жидкостей»; Программа «5-100-2020, Поддержка прорывных инициативных проектов в области фундаментальной и прикладной физики, космических технологий, информационных и телекоммуникационных систем»; Госзадание № 3.5469.2017/БЧ «Опτικο-электронные исследования для космических применений».

Апробация результатов работы

Результаты диссертационного исследования приняты к внедрению в Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого в рамках чтения лекционных курсов и проведения практических занятий по дисциплинам «Биомолекулярная электроника», «Экспериментальные методы исследования», «Современные лазерные технологии».

Основные результаты исследований апробировались на следующих международных и всероссийских конференциях: «Laser Optics» (Санкт-Петербург, 2014, 2016, 2018, 2020 гг.); «NEW2AN» (Санкт-Петербург, 2015–2020 гг.); «SPb Open» (Санкт-Петербург, 2015–2019 гг.); «Естественные и математические науки в современном мире» (Новосибирск, 2015 г.); «Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте» (Новороссийск, 2015–2017 гг.); «Saratov fall meeting» (Саратов, 2016–2018 гг.); «The 4th International Conference on Magnetic Fluids 2016» (Екатеринбург, 2016 г.); «Young researcher meeting»: (Италия 2016–2018 гг.); «Фотоника и информационная оптика» (Москва, 2017–2019 гг.); «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (Казань, 2017 г.); «Smart Materials and Nanotechnology in Engineering» (София, Болгария, 2017 г.); «SPIE Photonics Europe» (Страсбург, Франция, 2018 г.); «Electrical Engineering and Photonics» (Санкт-Петербург, 2018–2020 гг.); «SPIE Photonics West» (Сан-Франциско, США, 2019 г.); «Emerging Trends in Applied and Computational Physics» (Санкт-Петербург, 2019); «V International Conference on Applications of Optics and Photonics» (Лиссабон, Португалия, 2019); «Energy, Materials and Nanotechnology» (Санкт-Петербург, 2019); «Оптические методы исследования потоков» (Москва, 2019, 2021 гг.); «Fourth Symposium on the Casimir Effect» (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации

Результаты диссертации опубликованы в 46 рецензируемых научных работах, в том числе одной монографии [А.1], 12 статьях в российских изданиях, входящих в базы ВАК [А.2–А.13], 15 статьях в журналах, входящих в базы Scopus и WoS [А.14–А.28], 11 в рецензируемых трудах конференций, входящих в базы

Scopus, WoS или РИНЦ [А.29–А.39], представлены в 7 свидетельствах о регистрации РИД [А.40–А.46] (5 свидетельств о государственной регистрации программы для ЭВМ и два патента на полезную модель).

Результаты данной работы были представлены на 42 всероссийских и международных конференциях, перечисленных выше.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы (348 наименований, включая работы автора) и изложена на 290 страницах, включая 107 рисунков и 6 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования; сформулированы цели и задачи исследования; приведены основные положения, выносимые на защиту; раскрыта научная новизна результатов работы.

В первой главе проводится анализ методов исследования кластеризации в магнитных и биомолекулярных наноструктурах и проблемы развития этих методов. Показаны перспективы развития методов оптической когерентной спектроскопии для неразрушающего анализа наноструктур в жидкости. Подчеркнуто, что теория флуктуационных сил до настоящего времени не применялась к средам, содержащим магнитные наночастицы и их кластеры. Рассматриваются проблемы исследования наноразмерных структур в жидкостях и флуктуационных сил с учетом процессов агрегации наночастиц при формировании биомолекулярных структур, перспективных для внедрения в элементы гибридных устройств электроники. Формулируются основные задачи диссертационного исследования.

Во второй главе предлагаются новые подходы к разработке лазерных методов исследования эффектов кластеризации в магнитных и биомолекулярных наноструктурах.

Предложен алгоритм решения обратной некорректной задачи светорассеяния [А.2, А.30], позволяющий анализировать размеры частиц в полидисперсных растворах с неизвестными размерами и формой, который не был известен ранее (рис. 1).

Известно, что основной задачей лазерной корреляционной спектроскопии (ЛКС) является нахождение размеров рассеивателей посредством анализа сигнала рассеянного светового поля. Размеры рассеивателей оцениваются по параметрам рассчитываемой автокорреляционной функции (АКФ), и их вычисление относится к обратным некорректным задачам. АКФ задается следующим образом:

$$|g^{(1)}(\tau)| = \int_0^\infty F(\Gamma) e^{-\Gamma\tau} d\Gamma, \quad (1)$$

где $F(\Gamma)$ — функция, характеризующая интенсивность рассеяния на составляющих раствора, а параметр Γ определяется как произведение $D_T q^2$, где q — модуль волнового вектора рассеяния, D_T — коэффициент трансляционной диффузии. Далее вычисляются коэффициенты диффузии для каждого размера частиц.

Данные уравнения могут быть записаны в матричном виде через систему линейных алгебраических уравнений по дискретному набору точек:

$$Af = g. \quad (2)$$

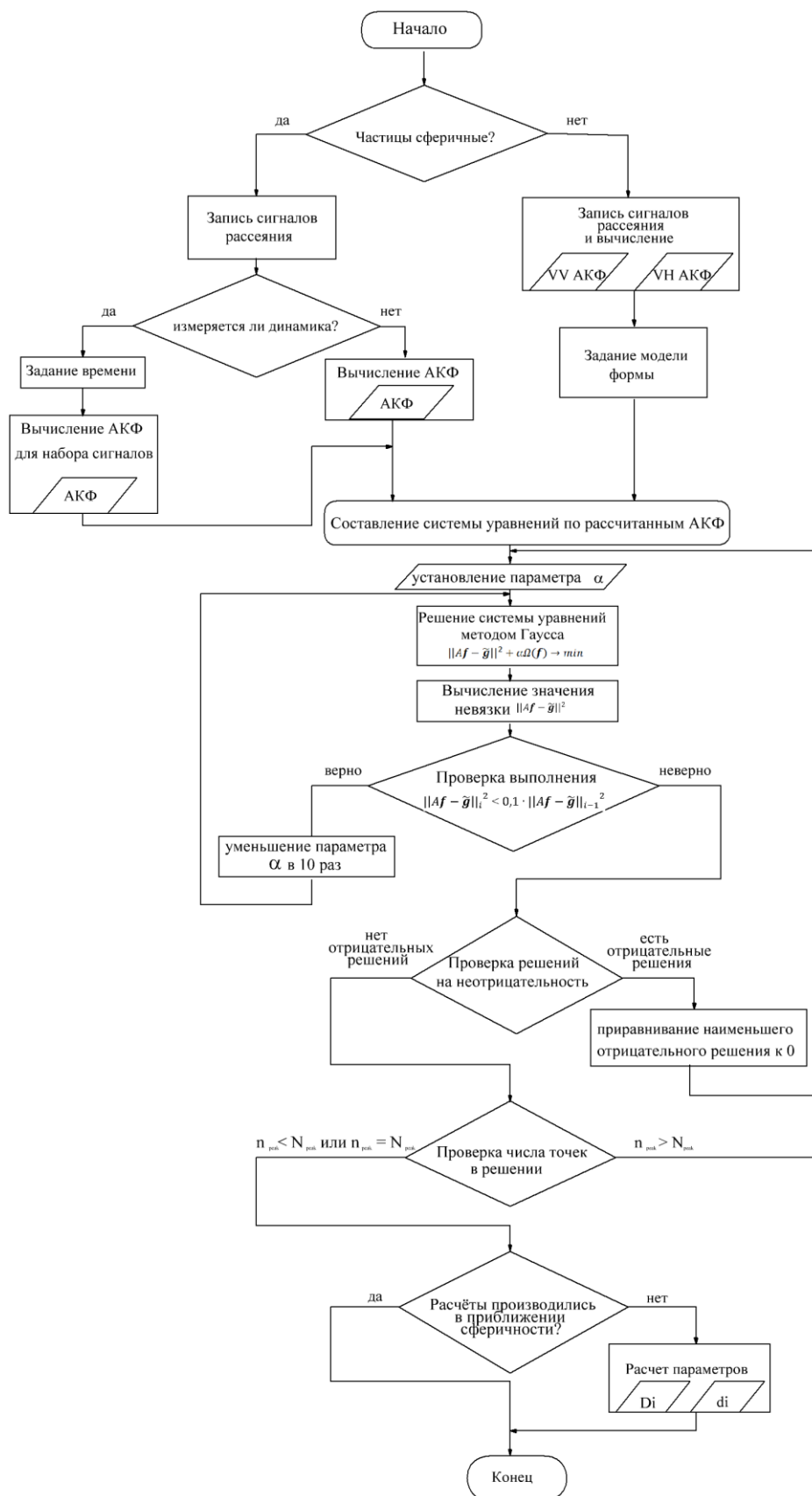


Рисунок 1. Алгоритм решения обратной некорректной задачи.

Отличительными особенностями разработанного алгоритма является наличие двух ветвей решения, выбираемых в зависимости от необходимости анализа формы рассеивателей или динамики кластеризации, а также новый подход к решению уравнения с пошаговым подбором параметра регуляризации альфа [А.31].

Решение уравнения представляется в виде нескольких гауссианов, соответствующих разным по размерам компонентам полидисперсного раствора.

Представленный алгоритм был реализован в усовершенствованном методе ЛКС [А.3, А.5, А.40, А.41, А.42] со следующей аппаратной реализацией (рис. 2).

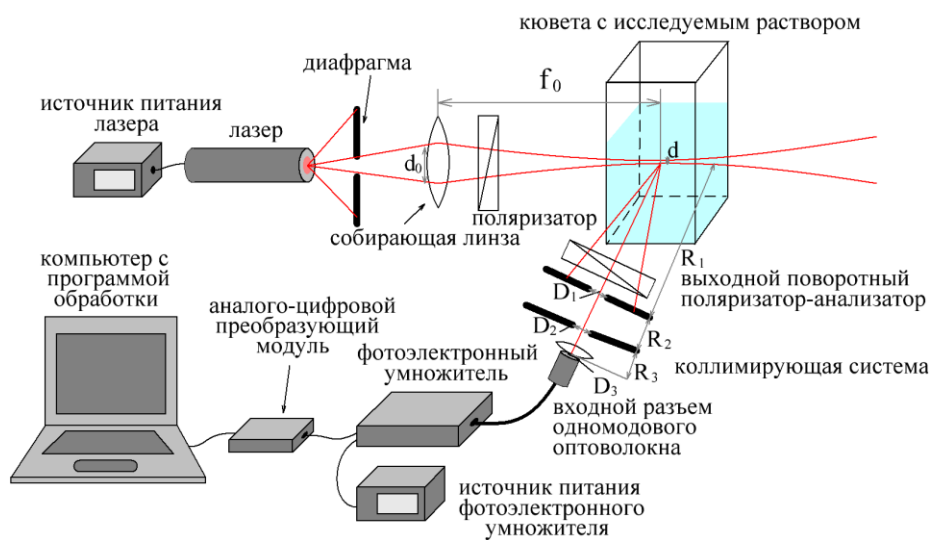


Рисунок 2. Схема лазерного корреляционного спектрометра.

Разработанный метод ЛКС позволил расширить возможности метода динамического рассеяния света в исследованиях многокомпонентных растворов с числом компонент более двух и характеризовать форму и динамику образующихся кластеров.

Использование в предлагаемой модификации метода ЛКС двух поляризаторов позволяет определить продольные и поперечные размеры исследуемых частиц в растворах, а возможность измерения в широком диапазоне углов – от 30 до 150 градусов позволяет регистрировать размеры рассеивателей от 0,7 до 2000 нм.

Была произведена экспериментальная апробация разработанного метода на тестовых наночастицах с известными размерами. В частности, были исследованы водные растворы стеклянных микросфер и наночастиц металлов в диапазоне размеров до 4500 нм. Разработанный метод позволяет эффективно разделять более 2 компонент (до 5) в полидисперсном растворе [А.4, А.7, А.14, А.34], что для доступных коммерческих приборов в настоящий момент не реализовано. Пример сравнения результатов вычисления размеров частиц трехкомпонентного раствора с методом CONTIN (программа «DynaLS») представлен на рис. 3.

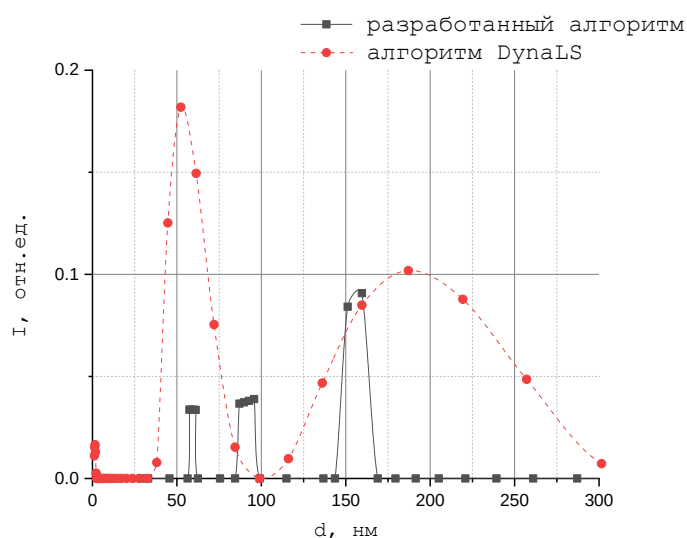


Рисунок 3. Результаты вычисления размеров микросфер 60, 90 и 150 нм, полученные разработанным методом в сравнении с алгоритмом CONTIN.

Были экспериментально исследованы образцы водных растворов аминокислот и фуллеренола с характерными размерами молекул от долей (для аланина 0,5 нм [1]) до единиц нм (от 1,8 до 6,7 нм по данным электронной микроскопии [2]). Результаты представлены на рис. 4 [A.32].

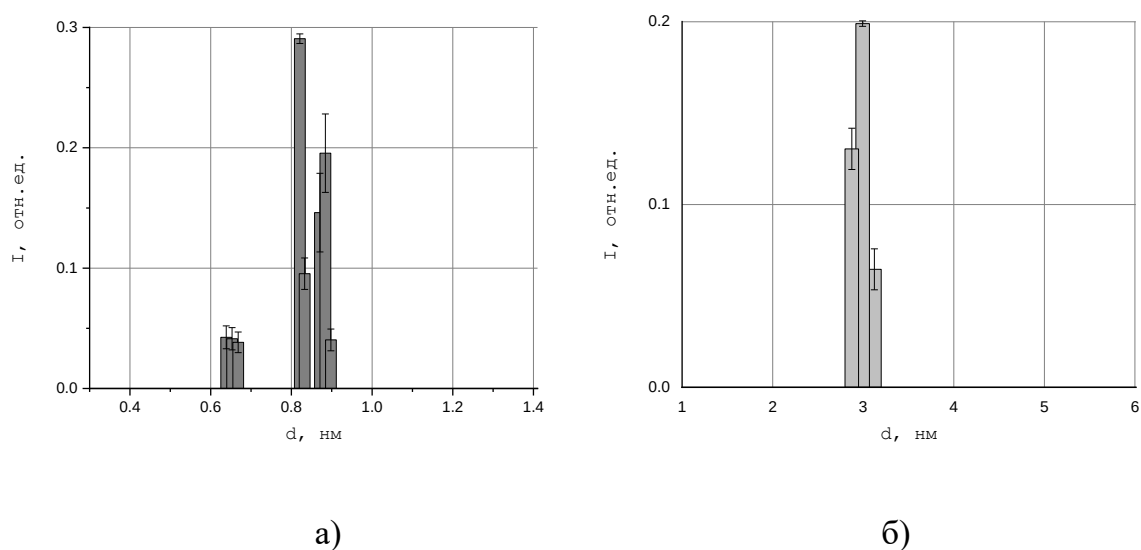


Рисунок 4. Пример размерного распределения молекул а) аланина б) фуллеренола $C_{60}(OH)_{24}$ в воде.

Разработанный метод позволил определить продольные и поперечные размеры формирующихся при различных условиях кластеров магнетита (таблица 1) [A.6].

Таблица 1. Размеры наночастиц и агломератов магнетита Fe_3O_4 в водном растворе.

Рассчитываемый показатель	Агломераты магнитных частиц	Частицы магнетита
Коэффициент трансляционной диффузии D_T , $(\text{мкм})^2/\text{с}$	2,8 – 3,5	58 – 80
Коэффициент ротационной диффузии D_R , с^{-1}	700 – 1060	$(4 - 6) \cdot 10^5$
Продольная ось эллипсоида d_a , нм	73 – 94	4,1 – 5,0
Поперечная ось эллипсоида d_b , нм	48 – 70	3,5 – 4,7
Аспектное отношение $\varepsilon = R_b/R_a$	0,50 – 0,96	0,85 – 1,00

Установлено, что агрегирование магнитных частиц происходит с образованием кластеров эллипсоидальной формы с характерными размерами 80x55 (нм). Данные о форме агрегатов были подтверждены методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией, однако некогерентные методы ранее не позволяли оценить продольные и поперечные размеры этих кластеров, что было сделано впервые с использованием разработанного метода [А.15].

Выявлено, что в растворах магнетита в воде и керосине единичные магнитные частицы характеризуются сферической формой с характерными размером 7-10 нм, тогда как в процессе агрегации магнитные частицы формируют кластеры вытянутой эллипсоидальной формы с аспектным отношением от 0,5 до 0,96, что не было обнаружено ранее.

С целью исследования влияния магнитного поля (МП) на формирование кластеров магнетита экспериментальная установка была дополнена двухсекционной магнитной катушкой (с напряженностью МП 0-10 Э).

При отсутствии МП наблюдаются небольшие агрегаты, которые увеличиваются в размерах под действием МП (рис.5) [А.16].

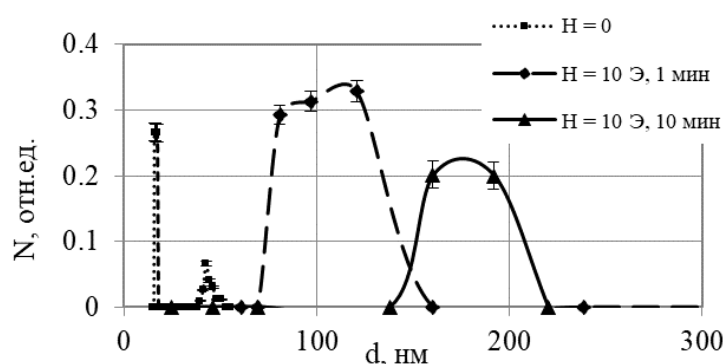


Рисунок 5. Пример динамики изменения распределения размеров наноструктур магнетита при воздействии МП.

Анализ динамики на более длительном временном интервале показал, что при разбавлении исходного раствора (до 0,15 мг/мл) наблюдается потеря

седиментационной устойчивости и эффект слипания наночастиц магнетита с образованием конгломератов с характерными размерами от 70 до 200 нм с последующим выпадением в осадок через несколько десятков часов [А.15].

Для оценки влияния растворителя на параметры кластеризации наночастиц в магнитных жидкостях были проведены сравнительные исследования магнитных жидкостей на основе воды и керосина. По данным электронной микроскопии размеры единичных наночастиц в исследованных растворах составляют от 5 до 40 нм. Размеры частиц, полученные по данным ЛКС, представлены на рис. 6.

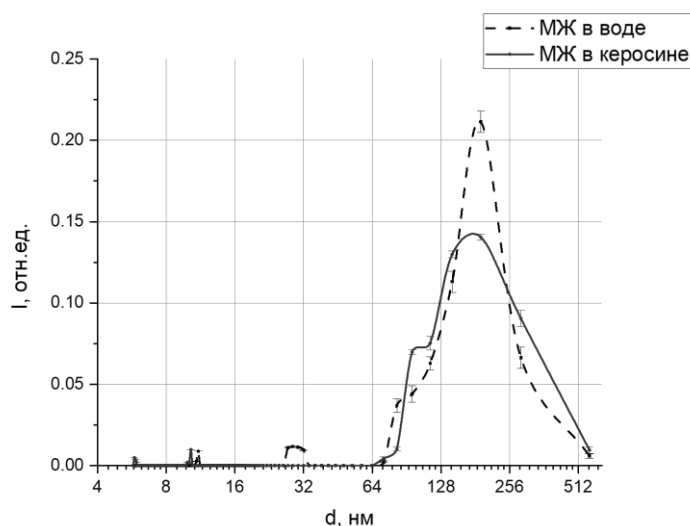


Рисунок 6. Размеры наночастиц в магнитной жидкости в случае использования в качестве растворителей воды и керосина.

Также были изучены свойства агрегационной устойчивости двух типов магнитной жидкости в течение 10 дней (рис. 7).

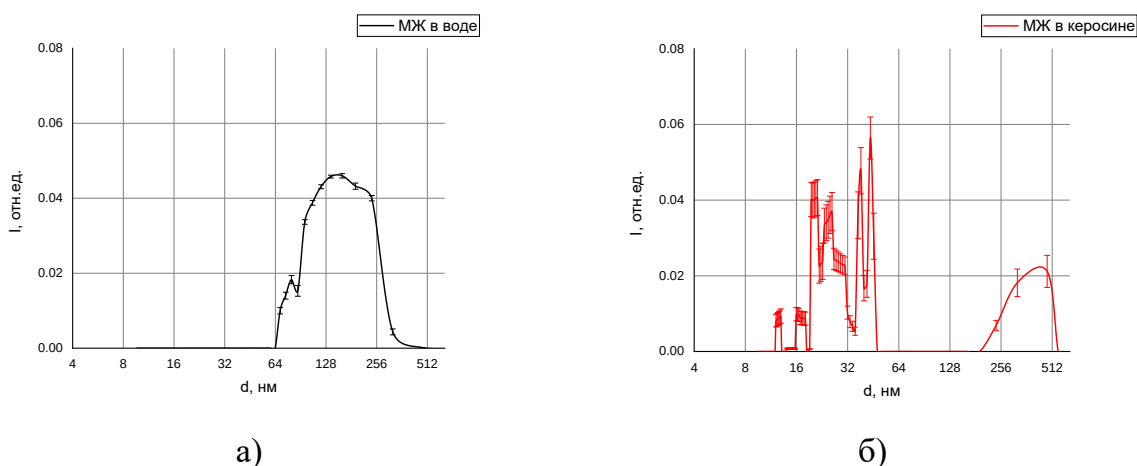


Рисунок 7. Размеры наночастиц в магнитной жидкости при использовании в качестве растворителя воды (а) и керосина (б), спустя 10 дней после разведения.

Было выявлено, что в жидкости на водной основе наблюдаются агрегаты с размерами более 60 нм со сниженной интенсивностью рассеяния, что характеризует уменьшение числа рассеивателей в растворе и может объясняться осаждением агрегатов со временем. В жидкости на основе керосина наблюдается

присутствие и агрегатов, и единичных частиц, что свидетельствует о большей стабильности магнитной жидкости на основе керосина.

Приведены результаты апробации разработанного метода ЛКС в исследованиях эффектов кластеризации при взаимодействии магнитных и биомолекулярных жидкостей. Полученные размеры агрегатов в растворе альбумина с добавлением МЖ показаны на рис. 8, а размеры агрегатов в МЖ под влиянием приложенного постоянного магнитного поля с напряженностью 0-130 Э проиллюстрировано на рис. 9.

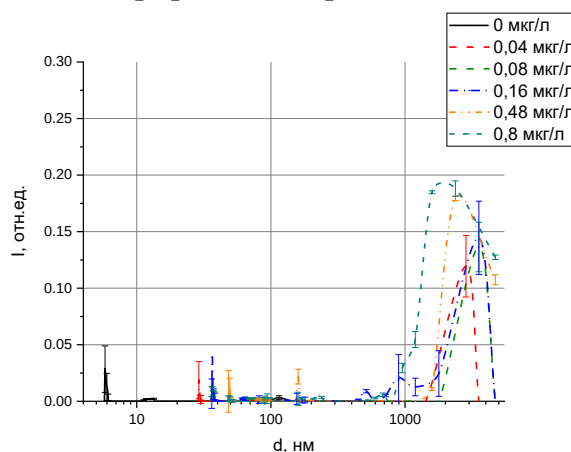


Рисунок 8. Размеры структур в растворе альбумина с добавлением магнитной жидкости в различной концентрации.

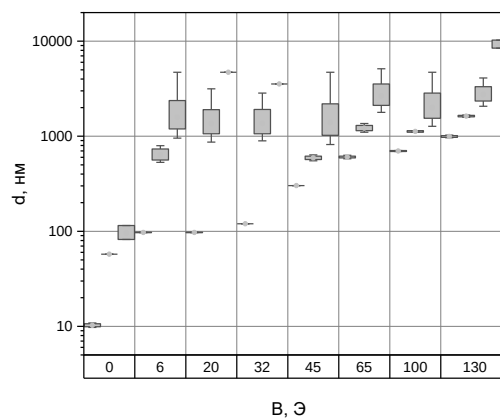


Рисунок 9. Размерное распределение рассеивателей в магнитной жидкости в зависимости от напряженности магнитного поля в диапазоне 0-130 Э.

Наблюдается увеличение размеров и концентраций крупных агрегатов свыше 1000 нм при возрастании концентрации магнетита. После приложения магнитного поля в исследуемом растворе единичные частицы уже не регистрируются и наблюдается образование агрегатов с размерами более 500 нм. С повышением напряженности внешнего магнитного поля растет средний размер агрегатов, при этом количество рассеивателей среднего размера (500-1000 нм) снижается.

Полученные данные открывают новые возможности управления процессами кластеризации магнитных наночастиц, в частности, посредством внешнего магнитного поля [3].

Таким образом, в главе два представлен новый метод лазерной корреляционной спектроскопии, включающий как аппаратную реализацию, так и алгоритм обработки экспериментальных данных и позволяющий анализировать размеры частиц в полидисперсных растворах в диапазоне от 0,7 до 2000 нм и характеризовать форму рассеивателей в диапазоне аспектных соотношений от 0,5 до 1. С помощью разработанного метода выявлены новые особенности кластеризации магнитных жидкостей на основе воды и керосина.

В главе три рассмотрены физические явления в тонких жидких пленках, содержащих наночастицы и кластеры наночастиц магнетита, вызванные

электромагнитными флуктуациями. Исследовано влияние таких наночастиц и их кластеров на величину и знак давления флуктуационных сил в трехслойных системах. Теория флуктуационных сил Лифшица обобщена на случай трехслойных систем, где в качестве промежуточного слоя присутствует магнитная жидкость [А.33, А.17]. Определены частотные зависимости диэлектрических проницаемостей наночастиц магнетита и магнитных пленок на основе керосина и воды вдоль мнимой оси на плоскости комплексной частоты. Рассчитаны флуктуационные давления в слое магнитной жидкости на основе керосина или воды, находящемся между диэлектрическими и металлическими пластинами, в зависимости от толщины слоя, процентного содержания наночастиц магнетита, их диаметра и используемой модели проводимости магнетита на низких частотах [А.8, А.18, А.19, А.43]. В качестве примера на рис. 10 приведено относительное изменение флуктуационного давления в водном слое между пластинами из кварцевого стекла при добавлении к воде 5 объемных % наночастиц магнетита.

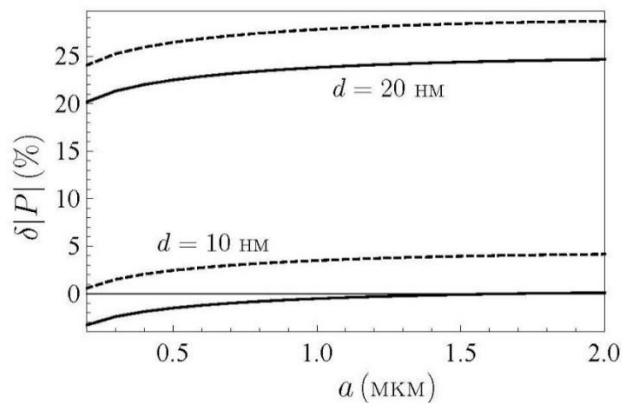


Рисунок 10. Относительное изменение абсолютного значения флуктуационного давления при добавлении к воде 5 объемных % наночастиц магнетита показано в зависимости от ширины щели между пластинами нижней и верхней парами линий для наночастиц диаметра $d = 10$ и 20 нм, соответственно. Сплошные и пунктирные линии в каждой паре рассчитаны без учета и с учетом проводимости магнетита на низких частотах.

Изучено влияние эффекта слипания наночастиц в кластеры на флуктуационное давление между двумя пластинами, разделенными магнитной жидкостью [А.20]. Показано, что увеличение диаметра наночастиц радикально меняет характер влияния слипания наночастиц в кластеры на давление флуктуационных сил. В частности, при наличии слипания, это давление меняет знак при изменении расстояния между пластинами. Поэтому на приводимом в качестве примера рис. 11 в логарифмическом масштабе отложена абсолютная величина давления.

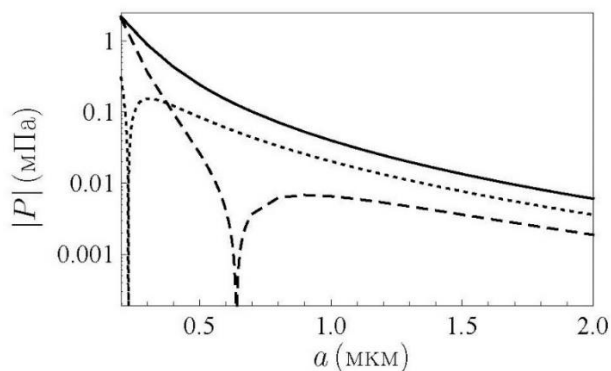


Рисунок 11. Модуль флуктуационного давления между золотой и стеклянной пластинами, разделенными водой, содержащей 5% наночастиц магнетита с $d = 20$ нм. Сплошная, точечная и пунктирная линии демонстрируют зависимость давления от ширины щели для случаев одиночных наночастиц и когда половина из них объединена в кластеры по две или три частицы в каждом, соответственно.

Выявлено влияние числа и диаметра магнитных наночастиц, а также наличия их кластеров на эффект изменения знака флуктуационного давления. Показано, что если кластеры содержат меньшее число наночастиц, то эффект изменения знака давления проявляется, когда бóльшая доля всех наночастиц объединяется в кластеры.

Результаты третьей главы позволяют управлять знаком и величиной флуктуационного давления при дальнейшей миниатюризации микроустройств, использующих магнитные жидкости, что делает возможным увеличение доли работоспособных устройств при их производстве.

В четвертой главе представлены разработанные методики исследования магнитных и биомолекулярных жидкостей методами светорассеяния, спектроскопии и микроскопии, направленные на анализ процессов агрегации и кластеризации в жидких средах, а также на выявление электрофизических явлений и свойств, происходящих в процессе кластеризации биомолекул.

Показаны процессы агрегации молекул альбумина с наночастицами золота и фуллеренола, демонстрирующие возможности связывания альбумина с металлами и фуллеренолами в широком диапазоне размеров формируемых структур от 20 нм с золотом до 550 нм с фуллеренолом [А.31, А.32].

Сопоставление данных, полученных модифицированным методом ЛКС и методом диэлектрической спектроскопии, выявило корреляцию между диэлектрическими параметрами и размерами формируемых конгломератов в жидкости (рис. 12) [А.9, А.35]. Показано, что для раствора альбумина наблюдаются характерные куполообразные пики, которые смещаются вдоль частотной оси в зависимости от кислотности раствора и могут быть соотнесены с межмолекулярными взаимодействиями в растворе [А.35].

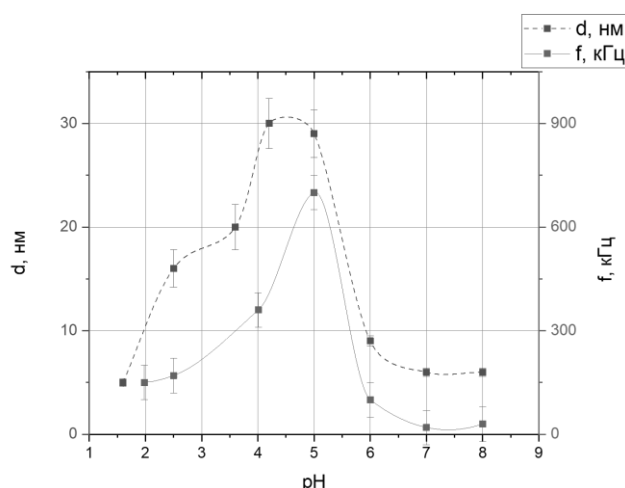


Рисунок 12. Пример сопоставления результатов измерения размеров конгломератов альбумина методом ЛКС (d , нм) и частоты максимальных диэлектрических потерь (f , кГц) от pH раствора альбумина.

Выявленная взаимосвязь размера конгломератов с диэлектрическими свойствами биомолекулярных растворов открывает возможности управления диэлектрическими характеристиками биомолекулярных кластеров в «мокрой» электронике посредством регулирования свойств исходного раствора [А.29, А.35].

Для расширения возможности метода ЛКС по измерению размера частиц в оптически более плотных средах в работе была разработана схема усовершенствованного лазерного кросс-корреляционного спектрометра (рис. 13) [А.36].

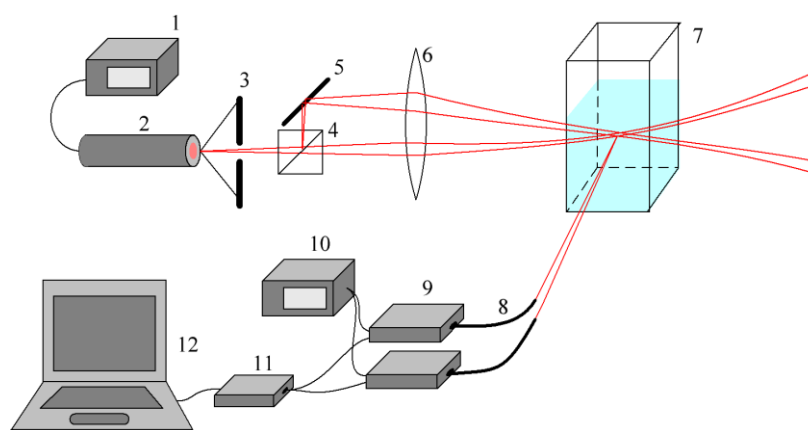


Рисунок 13. Схема усовершенствованного лазерного кросс-корреляционного спектрометра: 1,10 – источники питания, 2 – лазер, 3 – диафрагма, 4 – светоделитель, 5 – зеркало, 6 – собирающая линза, 7 – кювета с образцом, 8 – оптоволокно, 9 – ФЭУ, 11 – АЦП, 12 – компьютер.

На рис. 14 представлен пример сравнительных измерений размеров частиц диаметром 100 нм методами авто- и кросс-корреляции в растворах с различной оптической плотностью, задаваемой концентрацией частиц.

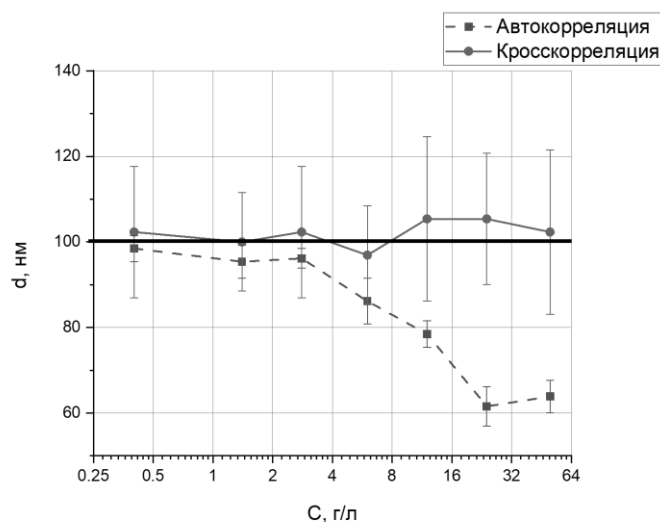


Рисунок 14. Результаты сравнительных измерений размеров частиц методами авто- и кросс-корреляции.

Усовершенствованный метод кросс-корреляционной спектроскопии позволяет проводить анализ размеров рассеивателей в растворах с более высокой оптической плотностью (концентрацией рассеивателей).

Для увеличения числа анализируемых характеристик наночастиц и их кластеров была предложена модификация датчика дистанционного определения скорости частиц в жидкости [А.11], а также разработаны усовершенствованный метод электрофоретического рассеяния света на базе призмы полного внутреннего отражения (ЭФС ППВО) [А.44] и программа обработки данных [А.45], позволившие исследовать электрокинетическую подвижность наночастиц и их ансамблей (рис. 15).

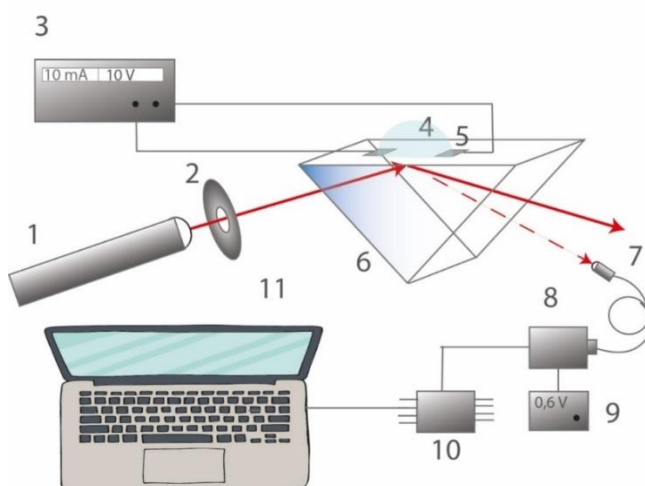


Рисунок 15. Схема усовершенствованного метода ЭФС ППВО: 1 — лазер; 2 — диафрагма; 3, 9 — источники питания; 4 — исследуемый раствор; 5 — электроды; 6 — призма ПВО; 7 — оптоволоконно; 8 — ФЭУ; 10 — АЦП; 11 — компьютер.

Разработанный усовершенствованный метод ЭФС ППВО позволяет проводить анализ электрокинетической динамики наночастиц и их кластеров в образцах с объемом, не превышающим 5 мкл, что реализовано впервые [А.10].

Дополнительные возможности анализа наноструктур были реализованы в усовершенствованном методе флуоресцентной микроскопии, позволяющем дополнить методы, основанные на рассеянии лазерного излучения, данными о динамике формирования кластеров при помощи анализа распределений картин излучения флуорофора [А.21].

Таким образом, изложенные в главе четыре метода авто- и кросскорреляционной лазерной спектроскопии, электрофоретического светорассеяния и флуоресцентной микроскопии позволяют анализировать эффекты кластеризации в жидких средах в различных размерных диапазонах и с различной оптической плотностью. Комбинация данных методов позволяет сделать выводы о размере, форме и динамике молекулярных комплексов в жидкостях, а также об электрокинетических и диэлектрических свойствах исследуемых растворов.

В пятой главе рассмотрены процессы самоорганизации макромолекул и формирование самоорганизованных пленок из их водных растворов.

Ряд пространственных структур отличается стабильностью их формирования при заданных условиях процесса дегидратации и может быть соотнесен с определенными физико-химическими свойствами пленок, что открывает возможности управления параметрами формируемых пленок [А.39].

Для анализа формируемых в плёнках структур были разработаны экспериментальная методика дегидратации [А.12], заключающаяся в размещении на диэлектрической стеклянной подложке бимолекулярного раствора с его последующим высушиванием при различных условиях, и программа анализа изображений получаемых структур [А.46], принцип работы которой описан в статьях [А.22-А.24]. С помощью разработанной программы обработки изображений рассчитывался ряд параметров формируемых структур и кластеров в тонких пленках, таких как площадь структур, фрактальная размерность, количество структур, диаметр Ферета и др.

На рис. 16 представлена зависимость количества образующихся структур от концентрации альбумина в растворе.

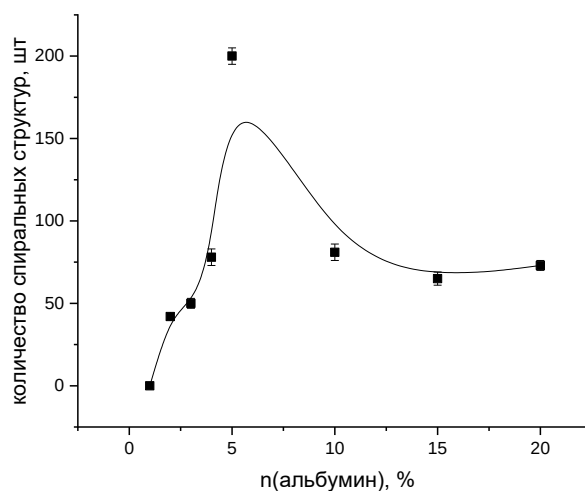
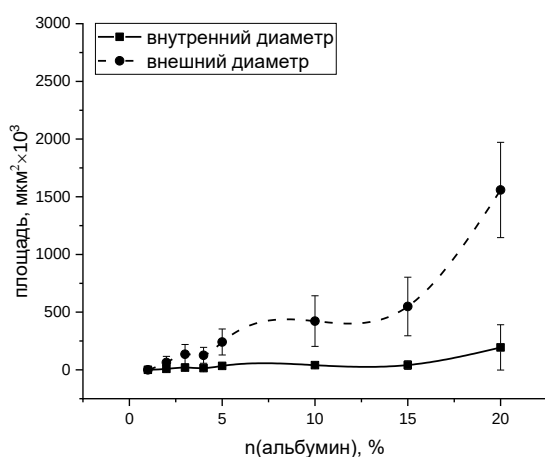


Рисунок 16. Зависимость количества спиральных структур в чашке Петри в кольце от 5 до 12 мм от объемной доли белка в исходном растворе (объем 4 мл).

Пример зависимости площади спиралей и характерный вид образующихся структур представлен на рис. 17.



а)

б)

Рисунок 17. а) зависимости площади спиральных структур от объемной доли альбумина в исходном растворе; б) пример спиральных структур при концентрации альбумина в растворе 5 объемных %.

Особенностью формирования структур является увеличение внешнего диаметра спиралей и числа витков с увеличением концентрации альбумина при сохранении внутреннего диаметра спиралей постоянным.

На рис. 18 представлены результаты исследования влияния электрического поля на параметры формирующихся структур.

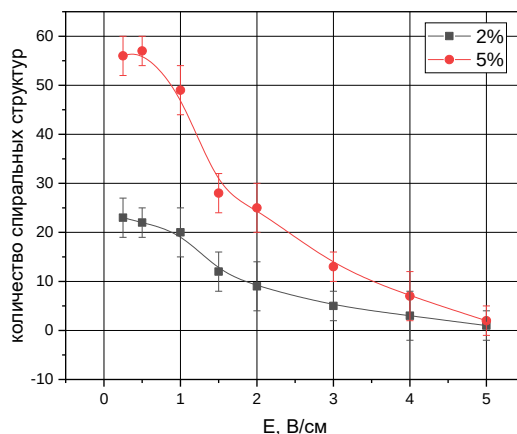


Рисунок 18. Количество спиральных структур в зависимости от напряженности электрического поля при различных начальных концентрациях раствора.

Снижение числа кольцевидных структур при увеличении напряженности электрического поля может свидетельствовать о конформационных изменениях, зависящих от напряженности электрического поля [4-6].

Следует отметить, что при наличии соли NaCl в растворе происходит формирование древовидных дендритных структур вместо кольцеобразных. Типичная зависимость фрактальной размерности подобных структур от концентрации соли в растворе представлена на рис. 19.

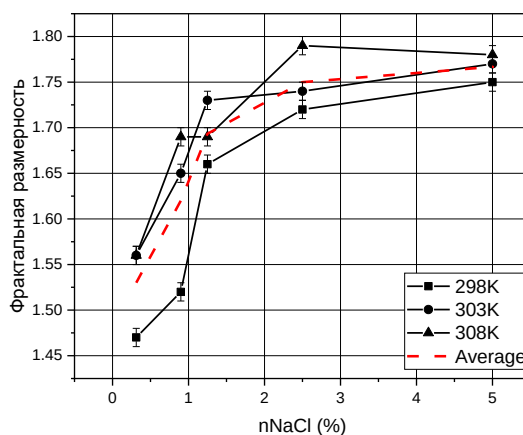


Рисунок 19. Зависимость фрактальной размерности от концентрации соли в растворе для 5% раствора альбумина при различных температурах дегидратации.

Обнаруженные эффекты влияния доли соли NaCl в растворе на качественные и количественные показатели формируемых структур позволяют выявить взаимосвязи конформационных изменений с электрическими свойствами биомолекулярных кластеров [А.29, А.37]. Наблюдаемая пространственная упорядоченность является одним из существенных признаков метаматериала.

Дополнительно в главе пять представлены результаты моделирования дипольного момента и свободной энергии биомолекулярных систем.

Был разработан ряд динамических сценариев для модельных пептидов PolyAla (2-24). Показано, что скачок дипольного момента происходит одновременно со спонтанным резким изменением конформации модельного пептида Ala12 в двух выбранных точках (рис. 20).

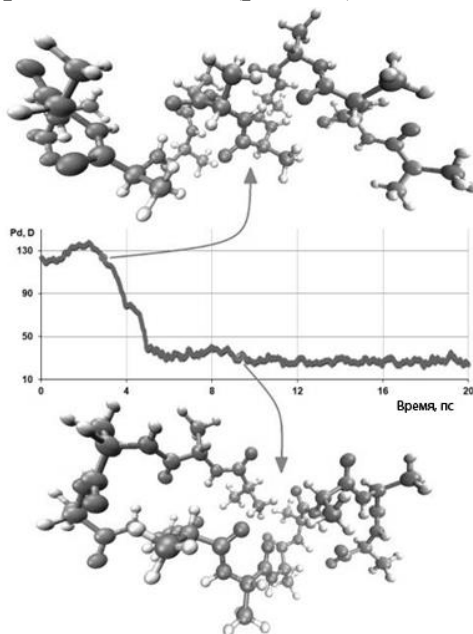


Рисунок 20. Компьютерное моделирование зависимости дипольного момента от времени и конформация пептида Ala12.

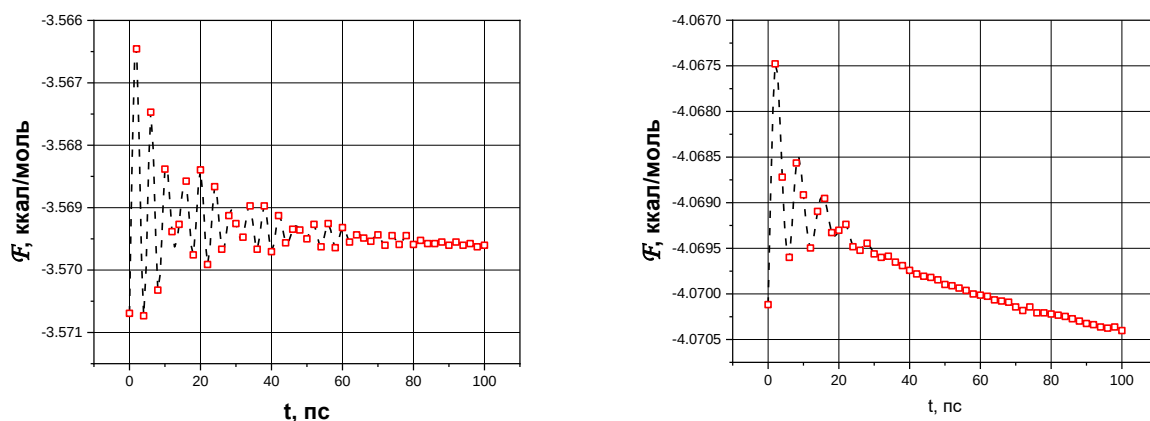
Видно, что радикальный конформационный переход первичной цепи пространственной структуры молекулы в виде сжатия остова сопровождается резким уменьшением дипольного момента. В следующем отрезке времени моделирования до 2 нс наблюдались умеренные коррелированные колебания дипольного момента и конформаций близкие к среднему значению.

Представленное моделирование изменения величины дипольных моментов молекул позволило получить новые данные о наиболее вероятных конформациях полиаланина. Выявлено, что приложение внешнего электрического поля приводит к изменению ориентации молекул и выстраиванию их по направлению поля с установлением квазистационарного состояния [А.37].

В водно-солевых растворах NaCl за счет повышения электрической проводимости релаксация энергии происходила с периодическими быстрыми колебаниями по типу системы с малыми диссипативными потерями. Это может быть обусловлено возрастанием концентрации диссоциированных ионов и плотности локальных потоков зарядов у поверхности кластера.

Установлено, что значение частоты колебательной релаксации энергии в водно-солевых растворах различной концентрации сохраняется неизменным, равным 0,2 ТГц.

При увеличении концентрации соли в сольватационном кубе затухание происходит быстрее. На рис. 21 приведены типичные зависимости свободной энергии молекулярного кластера от времени при концентрации соли 0.001% и 5%.



а)

б)

Рисунок 21. Свободные энергии молекулярного кластера показаны двумя зависимостями от времени при концентрациях $n(\text{NaCl}) = 1.7 \times 10^{-4}$ моль/л (а), и $n(\text{NaCl}) = 0.86$ моль/л (б).

На основе новых данных, полученных в диссертации, возможно развитие модельных представлений о происходящих физических явлениях и процессах, в частности, предложенной модели, которая связывает процесс образования сферических полостей с пониженной плотностью частиц в пленках на этапе дегидратации [A.13].

В главе представлен метод дегидратации и анализа биомолекулярных пленок, а также моделирования свободной энергии и дипольного момента биомолекулярных систем. Исследованы процессы самоорганизации микромасштабных периодических структур с характерными размерами 100-200 мкм в зависимости от условий их формирования (концентрация белка, исходный объем и кислотность раствора, величина внешнего электрического поля).

В **шестой** главе изучена флуктуационная свободная энергия и давление одиночных, нанесенных на подложку и содержащих металлические наночастицы пептидных пленок. Рассчитано влияние флуктуационных сил на стабильность пептидных пленок в зависимости от толщины пленки, объемной доли воды и материала подложки [A.26, A.38]. Показано, что флуктуационная свободная энергия немонотонно зависит от толщины пленки, а также изменяет свой знак с положительного на отрицательный при ее увеличении [A.27, A.28]. В качестве примера на рис. 22 приведены полученные значения флуктуационной свободной энергии пептидной пленки, нанесенной на подложку из кварцевого стекла.

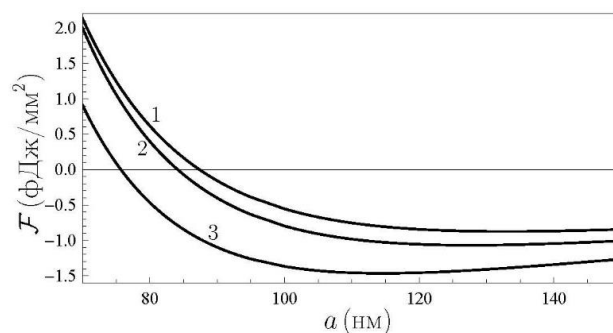


Рисунок 22. Флуктуационная свободная энергия пептидных пленок, содержащих объемную долю воды $\Phi = 0.1, 0.25$ и 0.4 , на подложке из кварцевого стекла показана линиями 1, 2 и 3, соответственно, в зависимости от толщины пленки в окрестности минимума.

Для пептидных пленок, толщины которых меньше значений, отвечающих минимальной свободной энергии при данном содержании воды, флуктуационное давление положительно, что понижает стабильность пленки. Для толщин пленки больших указанных значений флуктуационное давление отрицательно, что делает пленку более стабильной.

Обнаружен эффект повышения стабильности как одиночной, так и нанесенной на диэлектрическую подложку пептидной пленки при включении в ее состав металлических наночастиц [А.25]. В случае, когда наночастицы обладают магнитными свойствами, пептидная пленка не только становится более стабильной, но и приобретает суперпарамагнитные свойства. В качестве примера на рис. 23 приведены полученные значения флуктуационного давления в зависимости от толщины пленки на подложке из кварцевого стекла для пептидных пленок, содержащих различные объемные доли наночастиц магнетита.

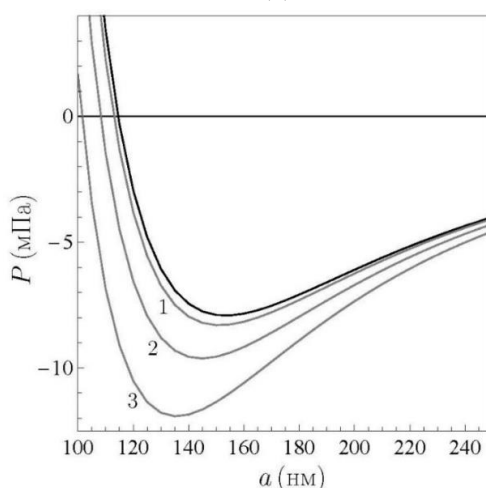


Рисунок 23. Флуктуационное давление для пептидных пленок на подложке из кварцевого стекла, содержащих объемную долю воды $\Phi = 0.4$ и доли наночастиц магнетита $\beta = 0.01, 0.03$ и 0.05 , показано линиями 1, 2 и 3, соответственно, в зависимости от толщины пленки. Верхней сплошной линией показано давление для пептидной пленки на той же подложке и с той же долей воды, но не содержащей наночастиц.

Показано, что включение наночастиц увеличивает величину отрицательного флуктуационного давления в пленке и приводит к отрицательности давления для пленок меньшей толщины, что увеличивает их устойчивость. В то же время, приобретение пленкой магнитных свойств открывает новые области приложений биоэлектроники в спиновой электронике и магнитно-резонансной томографии, где до настоящего времени биопленки не применялись [А.1].

В заключении отмечается, что в работе рассмотрены процессы и эффекты кластеризации в двух перспективных для развития микро- и нанoeлектроники средах – магнитных и биомолекулярных жидкостях, исследованных как экспериментально усовершенствованными методами лазерной корреляционной спектроскопии, так и теоретически путем разработки метода анализа подобных систем, основанного на теории Лифшица.

Приведены основные результаты работы:

1. Разработан усовершенствованный метод ЛКС на базе предложенного алгоритма решения обратной некорректной задачи нахождения размеров рассеивателей с использованием регуляризации Тихонова, впервые позволивший анализировать динамику кластеризации в полидисперсных растворах в диапазоне размеров частиц от 0,7 до 2000 нм с погрешностью менее 10 %.
2. Разработанный математический аппарат ЛКС впервые позволил анализировать форму, а также продольные и поперечные размеры кластеров в магнитных и биомолекулярных жидкостях в диапазоне аспектных соотношений от 0,5 до 1.
3. Выявлены характерные особенности кластеризации растворов магнетита под влиянием внешнего магнитного поля, состоящие в увеличении размеров конгломератов при возрастании напряженности приложенного магнитного поля.
4. Разработана методика расчета флуктуационных сил между пластинами из различного материала, разделенными жидкой магнитной пленкой, в зависимости от типа жидкости, расстояния между пластинами, диаметра и характера кластеризации магнитных наночастиц, позволяющая определять условия, при которых флуктуационные силы становятся притягивающими или отталкивающими, и устанавливать необходимость их учета при решении проблем нанотехнологии. Полученные результаты открывают возможность управления знаком и величиной флуктуационного давления при дальнейшей миниатюризации микроустройств, использующих магнитные жидкости, что позволяет также увеличить долю работоспособных элементов при их производстве.
5. Разработан комплекс экспериментальных методов лазерной спектроскопии и оптической микроскопии, расширяющих возможности анализа кластеризации для сред с большей концентрацией рассеивающих частиц и характеризующих

кластеры по таким параметрам как подвижность и дзета потенциал рассеивателей.

6. Усовершенствованный метод ЛКС позволил выявить зависимость размеров формируемых кластеров в биомолекулярных растворах от концентрации добавляемой магнитной жидкости.
7. Предложенные методы оптической когерентной спектроскопии экспериментально верифицированы и показана корреляция параметров, регистрируемых и рассчитываемых методами ЛКС с диэлектрическими свойствами биомолекулярных и магнитных жидкостей.
8. Усовершенствованный метод электрофоретического светорассеяния позволил проводить анализ электрокинетической динамики молекул и молекулярных кластеров в образцах с объемом, не превышающим 5 мкл и характеризовать седиментационную устойчивость магнитных и биомолекулярных жидкостей.
9. Исследованы процессы самоорганизации микромасштабных периодических структур с характерными размерами 100-200 мкм в зависимости от условий формирования (концентрация белка, исходный объем и кислотность раствора, величина внешнего электрического поля), которые перспективны для использования в качестве функциональных элементов биомолекулярной электроники.
10. Разработанные теоретические подходы к нахождению флуктуационных свободной энергии и давления в пептидной пленке как изолированной, так и нанесенной на изготовленную из различных материалов подложку, позволяют предсказать значения толщины пленки и доли содержащейся в ней воды, при которых флуктуационное давление делает пленку более стабильной.
11. Обнаружен эффект повышения стабильности пленки при включении в ее состав металлических наночастиц.

Результаты работы в совокупности образуют фундаментальную теоретическую и экспериментальную базу методов исследования нанообъектов, а также физических явлений и свойств, перспективных для дальнейшего развития наноэлектроники, что формирует новое научное направление.

Список литературы

1. Чекман, И. С. Аминокислоты-наноразмерные молекулы: клинко-лабораторные исследования / И. С. Чекман, А. О. Сыровая, И. В. Новикова, В. А. Макаров, С. В. Андреева, Л. Г. Шаповал — Харьков, 2014. — 154 с.
2. Суясова М. В. Агрегирование и механизмы самоорганизации фуллеренолов в водных растворах: Дисс. канд. физ.-мат. наук. — Санкт-Петербург, 2017. — 174 с.

3. Коварда В.В. Исследование упруго-диссипативных свойств колебательной системы с магнитожидкостным инертным элементом: диссертация кандидата физико-математических наук, — Курск, 2005. — 123 с.
4. Alexander, L. F., Application of electric fields for controlling crystallization / L. F. Alexander, N. Radacsi // CrystEngComm. — 2019. — Vol. 21, №. 34. — P. 5014-5031.
5. Walter, T. K. Use of Protein Thin Film Organized by External Electric Field as a Template for Protein Crystallization / T. K. Walter, C. F. D. G. Ferreira, J. Iulek, E. M. Benelli // ACS omega. — 2018. — Vol. 3, №. 8. — P. 8683-8690.
6. Ferreira, C. F. G. Formation of Organized Protein Thin Films with External Electric Field / C. F. G. Ferreira, P. C. Camargo, E. M. Benelli // The Journal of Physical Chemistry B. — 2015. — Vol. 119, №. 39. — P. 12561-12567.

Список работ автора:

Монография

А.1. Величко Е.Н., Цыбин О.Ю. Гибридная биомолекулярная электроника
Издательство СПбПУ, 2021. 224с.

В журналах ВАК

- А.2. Непомнящая, Э. К. Решение обратной задачи лазерной корреляционной спектроскопии методом регуляризации / Э. К. Непомнящая, Е. Н. Величко, Е. Т. Аксенов // Университетский научный журнал. — 2015. — Т. 15. — С. 13-21.
- А.3. Величко, Е.Н. Модификация лазерного корреляционного спектрометра для анализа биологических жидкостей / Е. Н. Величко, Э. К. Непомнящая, Е. Т. Аксенов // Ученые записки Казанского университета. Серия Физико-математические науки. — 2018. — Т. 160. №. 1 — С. 51—60.
- А.4. Непомнящая Э. К. Модификация метода лазерной корреляционной спектроскопии для анализа полидисперсных суспензий наночастиц / Э. К. Непомнящая, Е.Н. Величко // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. — 2019. — Т. 12. — №. 2.
- А.5. Величко, Е. Н. Об основных требованиях к элементам измерительной схемы лазерной корреляционной спектроскопии / О. И. Котов, Э. К. Непомнящая, А. Н. Петров, А. В. Соколов // Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. — 2020. — Т. 23. — №. 1
- А.6. Величко Е.Н. Лазерный корреляционный спектрометр для оценки размеров и динамики изменения размеров структур в биологических жидкостях / Е. Н. Величко, Э. К. Непомнящая, А. В. Соколов, Т. Ю. Кудряшова // Оптика и спектроскопия. — 2020. — № 7. — С. 950.
- А.7. Непомнящая, Э. К., Применение лазерной корреляционной спектроскопии для исследования параметров биологических суспензий / Э. К. Непомнящая, Е. Т. Аксенов, Е. Н. Величко, Т. А. Богомаз // Оптический журнал. — 2015. — Т. 82. — №. 3. — С. 43-48.

- А.8. Величко, Е. Н. Дисперсионные силы между металлической и диэлектрической пластинами, разделенными магнитной жидкостью / Е. Н. Величко, Г. Л. Климчицкая, В. М. Мостепаненко // ЖТФ. — 2019. — Т. 89, № 9. — С. 1337-1343.
- А.9. Непомнящая, Э. К. Исследование альбумина методами лазерной корреляционной и диэлектрической спектроскопий / Э. К. Непомнящая, А. В. Черемискина, Е. Н. Величко, Е. Т. Аксёнов, Т. А. Богомаз // Оптический журнал. — 2016. — Т. 83. №. 5. — С. 50-54.
- А.10. Савченко, Е.А. Определение параметров биологических макромолекул методом электрофоретического светорассеяния в режиме полного внутреннего отражения / Е.А. Савченко, Е.Н. Величко, Е.Т. Аксенов // Ученые записки Казанского университета. Серия Физико-математические науки. — 2018. — Т. 160. №. 1. — С. 108-115.
- А.11. Величко, Е.Н., Применение спекл-корреляционного анализа для определения скорости кровотока / Е.Н. Величко, Е.А. Савченко // Оптика и спектроскопия. — 2020. — № 7. — С. 991
- А.12. Баранов, М.А. Структурные свойства дегидратированных пленок белковых растворов / М.А. Баранов, Е.Н. Величко, С.В. Розов // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. — 2019. — Т. 12. — №. 4. — С. 25-37.
- А.13. Баранов, М.А. Структурированные биомолекулярные пленки для микроэлектроники / М.А. Баранов, О.Ю. Цыбин, Е.Н. Величко // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. — 2021. — Т. 14. № 1. — С. 85-99.

В журналах Scopus/WOS

- А.14. Velichko, E. Molecular Aggregation in Immune System Activation Studied by Dynamic Light Scattering / E. Velichko, S. Makarov, E. Nepomnyashchaya, Dong G. // Biology. — 2020. — V. 9. — N. 6. — P. 123-1-13.
- А.15. Velichko, E. N. Characterization of Magnetite—Silica Magnetic Fluids by Laser Scattering / E. N. Velichko, E. K. Nepomnyashchaya, K. G. Gareev, J. Martínez, M. C. Maicas // Applied Sciences. — 2021. — V. 11. — N. 1. — P. 183-1-14.
- А.16. Nepomnyashchaya, E. K., Investigation of magneto-optical properties of ferrofluids by laser light scattering techniques / E. K. Nepomnyashchaya, A. V. Prokofiev, E. N. Velichko, I. V. Pleshakov, Yu. I. Kuzmin // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2017. — V. 431. — P. 24-26.
- А.17. Klimchitskaya, G. L. Impact of magnetic particles on the Casimir pressure in three-layer systems / G. L. Klimchitskaya, V. M. Mostepanenko, E. K. Nepomnyashchaya, E. N. Velichko // Phys. Rev. B. — 2019. — Vol. 99, №4. — p. 045433-1-9.

- A.18. Velichko, E. N. Casimir repulsion through a water-based ferrofluid / E. N. Velichko, G. L. Klimchitskaya, E. K. Nepomnyashchaya // *Mod. Phys. Lett. A.* — 2020. — V. 35, N 3. — P. 2040016-1-6.
- A.19. Velichko, E. N. Casimir Effect in Optoelectronic Devices Using Ferrofluids / E. N. Velichko, G. L. Klimchitskaya, E. K. Nepomnyashchaya // *J. Electr. Sci. Tech.* — 2020. — V. 18, N 1. — p. 100024-1-5.
- A.20. Klimchitskaya, G.L. Effect of agglomeration of magnetic nanoparticles on the Casimir pressure through a ferrofluid / G. L. Klimchitskaya, V. M. Mostepanenko, E. N. Velichko // *Phys. Rev. B.* — 2019. — Vol. 100, № 3. — p. 035422-1-8.
- A.21. Savchenko, E.A. Molecular dynamics of rhodamine 6G solutions as revealed by the computer processing of fluorescence microscopy image / E. A. Savchenko, E. N. Velichko, A. A. Andryakov // *Optical Memory and Neural Networks.* — 2020. — V. 29. — N. 3. — P. 157-164.
- A.22. Baranov, M. A., Image Processing for Analysis of Bio-Liquid Films / M. A. Baranov, E. N. Velichko, A. A. Andryakov, // *Optical Memory and Neural Networks.* — 2020. — V. 29. — P. 1-6.
- A.23. Baranov, M. Determination of geometrical parameters in blood serum films using an image segmentation algorithm / M. Baranov, N. Velichko, F. Shariaty // *Optical Memory and Neural Networks.* — 2020. — V. 29. N. 4. — P. 330-335.
- A.24. Baranov, M. Analysis of Fractal Structures in Dehydrated Films of Protein Solutions / M. Baranov, E. Velichko, K. Greshnevikov // *Symmetry.* — 2021. — V. 13. N. 1. — P. 123-2-11.
- A.25. Klimchitskaya, G. L. Effect of increased stability of peptide-based coatings in the Casimir regime via nanoparticle doping / G. L. Klimchitskaya, V. M. Mostepanenko, E. N. Velichko // *Phys. Rev. B.* — 2020. — V. 102, N16. — P. 161405(R)-1-6.
- A.26. Baranov, M. A. Fluctuation-induced free energy at thin peptide films / M. A. Baranov, G. L. Klimchitskaya, V. M. Mostepanenko, E. N. Velichko // *Phys. Rev. E.* — 2019. — V. 99, N2. — P. 022410-1-10.
- A.27. Velichko, E. N. Change of sign in the Casimir interaction of peptide films deposited on a dielectric substrate / E. N. Velichko, M. A. Baranov, V. M. Mostepanenko // *Modern Physics Letters A.* — 2020. — V. 35. — N. 03. — P. 2040020-1-6.
- A.28. Mostepanenko, V. M. Role of Electromagnetic Fluctuations in Organic Electronics / V. M. Mostepanenko, E. N. Velichko, M. A. Baranov // *J. Elect. Sci. Tech.* — 2020. — Vol. 18, №1. — p. 100023-1-6.

Материалы конференций

- A.29. Velichko, E. Dynamics of Polypeptide Cluster Dipole Moment for Nano Communication Applications / Velichko, E., Zezina, T., Baranov, M., Nepomnyashchaya, E., Tsybin, O. // *Lecture Notes in Computer Science*, Springer, Cham. — 2018. — P. 675-682.
- A.30. Nepomnyashchaya, E. Inverse problem of laser correlation spectroscopy for analysis of polydisperse solutions of nanoparticles / E. Nepomnyashchaya, E. Velichko,

E. Aksenov // Journal of Physics: Conference Series. — 2016. — V. 769. N. 1. — P. 012025-1-5.

A.31. Nepomnyashchaya, E.K. Investigation of albumin-fullerenol interaction by laser correlation spectroscopy: the algorithm / E.K. Nepomnyashchaya, E.A. Savchenko, E.N. Velichko, E.T. Aksenov // Journal of Biomedical Photonics & Engineering. — 2016. — V. 2. N. 4. — P. 040309-1-6.

A.32. Nepomnyashchaya, E. Interaction of fullerenol with metals: the research by laser correlation spectroscopy / E. Nepomnyashchaya, E. Savchenko, E. Velichko, E. Aksenov // Saratov Fall Meeting 2016: Optical Technologies in Biophysics and Medicine XVIII. — 2017. — V. 10336. — P. 103360H-1-6.

A.33. Klimchitskaya, G. L. Impact of Magnetic Particles on Dispersion Forces in Ferrofluid-Based Microdevices / G. L. Klimchitskaya, V. M. Mostepanenko, E. K. Nepomnyashchaya, E. N. Velichko // Proceedings 2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics; Edited by E. Velichko. — St. Petersburg: Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 2018. — p. 156-159.

A.34. Nepomnyashchaya, E. Diagnostic possibilities of dynamic light scattering technique / E. Nepomnyashchaya, E. Velichko, T. Bogomaz // Proceedings of SPIE. Nanoscale Imaging, Sensing, and Actuation for Biomedical Applications XVI. — 2019. — V. 10891. — P. 108910J-1-8.

A.35. Velichko, E. Studies of biomolecular nanomaterials for application in electronics and communications / E. Velichko, M. Baranov, E. Nepomnyashchaya, A. Cheremiskina, E. Aksenov // Lecture Notes in Computer Science, Springer, Cham. — 2015. — P. 793-799.

A.36. Zabalueva, Z. Estimation of Nanoparticles Sizes by Laser Correlation Spectroscopy Methods / Z. Zabalueva, E. Nepomnyashchaya, E. Velichko, G. Dong, T. Kudryashova // International Youth Conference on Electronics, Telecommunications and Information Technologies. — Springer, Cham, 2021. — P. 283-290.

A.37. Velichko, E. Nano communication device with embedded molecular films: effect of electromagnetic field and dipole moment dynamics / E. Velichko, T. Zezina, A. Cheremiskina, O. Tsybin // Lecture Notes in Computer Science, Springer, Cham. — 2015. — P. 765-771.

A.38. Baranov, M. A. Contribution of Electromagnetic Fluctuations to the Free Energy of Protein Films / M. A. Baranov, G. L. Klimchitskaya, V. M. Mostepanenko, E. N. Velichko // Proceedings 2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics. — 2018. — P. 240-243.

A.39. Baranov, M. Self-assembled Biomolecular Films as a New Material for Nano-Telecommunication Devices / M. Baranov, E. Velichko, O. Tsybin // Lecture Notes in Computer Science, Springer, Cham. — 2020. — P. 384-393.

РИД

A.40. Обработка данных лазерной корреляционной спектроскопии: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016617178. 28.06.2016 /

Непомнящая Э.К., Величко Е.Н.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО "СПбПУ" — 2016614750; заявл. 11.05.2016

А.41. Расчет и усреднение автокорреляционных функций серии сигналов. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017662374. 03.07.2017 / Величко Е.Н. Лиокумович Л.Б., Непомнящая Э.К., Савченко Е.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО "СПбПУ"

А.42. Устройство для измерения распределения концентрации и размеров наночастиц в жидкостях: пат. №183438 Рос. Федерация: МПК G01N 15/02 / Аксенов Е.Т., Величко Е.Н., Непомнящая Э.К.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО "СПбПУ" — № 2018112326; заявл. 05.04.2018; опубл. 24.09.2018 Бюл. № 27 — 1 с

А.43. Программа для расчета давления Казимира в трехслойной системе с магнитным промежуточным слоем: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020662916 / Климчицкая Г. Л., Мостепаненко В. М., Баранов М. А., Величко Е. Н.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО "СПбПУ" — 2020662006; заявл. 13.10.2020.

А.44. Устройство для определения электрофоретической подвижности частиц в коллоидно-дисперсных системах: пат. №204641 Рос. Федерация: МПК G01J 9/02 (2006.01) / Савченко Е., Величко Е.Н.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО "СПбПУ" — № 2018112326; заявл. 17.11.2020; опубл. 02.06.2021 Бюл. № 16.

А.45. Вычисление периодограммы для анализа спектров динамического рассеяния света: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020617608. 08.07.2020 / Савченко Е., Скворцов А.Н., Величко Е.Н.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО "СПбПУ" — 2020616523; заявл. 30.06.2020

А.46. Программа обработки изображений для определения геометрических параметров структур в дегидратированных пленках биологических жидкостей: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020617699 / Баранов М.А., Величко Е.Н.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО "СПбПУ" — 2020616720; заявл. 30.06.2020.