

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики
наименование кафедры

**СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ НАНОТРУБОК,
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АТОМАМИ КИСЛОРОДА И
ХРОМОФОРОМ СИНЕГО ЦВЕТА**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 4071 группы

направления 11.03.03 «Конструирование и технология электронных средств»

код и наименование направления

института физики

наименование факультета

Короткова Александра Дмитриевича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

личная подпись, дата

Г. Н. Тен

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

уч. ст., уч. зв.

личная подпись, дата

О.Е. Глухова

инициалы, фамилия

Саратов 2021 год

Введение

Одним из перспективных применений функционализированных нанотрубок является молекулярная электроника. Применение молекулярной электроники открывает также широкие возможности для развития новых технологий. Благодаря высокой чувствительности молекулярных электронных устройств к свету, их можно использовать для создания эффективных преобразователей солнечной энергии, моделирование процесса фотосинтеза, разработки нового класса приемников изображения, принцип действия которых будет напоминать работу человеческого глаза. С другой стороны, молекулярные устройства могут быть эффективными излучателями света и благодаря своим малым размерам на их основе станет возможным создавать дисплеи с очень высокой разрешающей способностью, в том числе и трехмерного изображения.

Эффективным подходом к управлению физико-химическими свойствами нанотрубок является их функционализация через ковалентное присоединение.

Цель работы – определить влияние одного из природных хромофоров на электронный спектр нанотрубки.

Для этого необходимо решить **следующие задачи**:

1. Выполнить расчеты структуры и электронных спектров нанотрубки и синего хромофора.
2. Определить структурные изменения в комплексе нанотрубка-хромофор НТ-Х1
3. Выполнить расчет электронного спектра комплекса НТ-Х1 и определить влияние хромофора на электронный спектр НТ

ВРК состоит из двух разделов, общий объем которых составляет 34 стр.

Расчет структуры и электронных спектров нанотрубки НТ, хромофора Х1 и комплекса НТ-Х1 был выполнен с помощью программы Gaussian-09 методом DFT.

Раздел 1. Развитие молекулярной электроники открывает широкие возможности для конструирования различных устройств, высокочувствительных к свету, что обусловлено возможностью использовать индивидуальные свойства молекул.

Надо отметить, что основными задачами, первоначально поставленными перед молекулярной электроникой, были создание биокomпьютера и искусственного глаза.

И если в создании биокomпьютера имеются значительные успехи, то задача создания искусственного глаза на данный момент столкнулась с множеством проблем, одна из которых – это воспроизведение цветного изображения.

В первом разделе представлен литературный обзор по применению ретинальных нанотрубок для восстановления зрения.

Первый ретинальный имплант (имплант сетчатки) был запатентован австралийским ученым Дж. И. Тассикер в 1956 году. И хотя он не давал какого-то полезного зрения, но показал, что можно искусственно вызывать зрительные сигналы.

Глазное протезирование долго тормозилось из-за технологических ограничений. Прошло очень много времени, прежде чем появились какие-то реальные разработки, которые смогли дать «полезное зрение», то есть зрение, которым человек мог бы воспользоваться. Уже в 2019 году в мире насчитывалось около 50 активных проектов, фокусирующихся на протезировании зрения.

В настоящее время одним из трендов ретинальных имплантов являются *Ретинальные нанотрубки*

Так, группа ученых из Китая (Shanghai Public Health Clinical Center) в 2018 году провела эксперимент на мышах, в ходе которого вместо не функционирующих фоторецепторов сетчатки предложила использовать нанотрубки. Преимущество этого проекта — маленький размер нанотрубок. Каждая из них может стимулировать несколько клеток сетчатки.

Главным недостатком ретинальных нанотрубок являлось отсутствие цветного зрения.

Хотя сами нанотрубки слабо поглощают свет в видимой области и, соответственно, обладают слабым свечением, полупроводниковые нанотрубки могут удивительно сильно менять интенсивность флуоресценции в видимой области света за счет их функционализации, например, атомами кислорода или хромофорами.

Более того, устойчивая флуоресценция полупроводниковых ОУНТ и возможность управления ее интенсивностью, делает эти материалы исключительно перспективными для применения в квантовой оптике и молекулярной электронике, например, при создании светодиодов.

Разрабатываются протезы для применения к сетчатке электрической стимуляции с целью восстановления зрения у пациентов с возрастной дегенерацией желтого пятна и пигментным ретинитом. Более пяти групп уже провели клинические испытания различных протезов сетчатки на людях.

У ретинального доступа есть значительные преимущества, поскольку он менее инвазивен, а имплантаты расположены ниже в зрительных путях, что означает, что они ближе к фоторецепторам и имеют больше возможностей для естественной обработки зрительной информации. Кроме того, ретинальный подход имеет то преимущество, что для кодирования визуального мира не требуется камера: эту функцию обеспечивает оптика глаза. Однако есть также некоторые проблемы, связанные с герметизацией устройства, фиксацией имплантатов, рассеиванием мощности и выработкой достаточного тока. Более того, чтобы зрительный протез сетчатки работал, должна существовать популяция функциональных ганглиозных клеток сетчатки, и поэтому эти системы не способны лечить очень запущенные дегенерации сетчатки.

В настоящее время в разработке находятся в основном два вида ***имплантатов сетчатки: субретинальные и эпиретинальные***. Кроме того, некоторые группы изучают эффективность супрахориоидно-транскретинальной стимуляции для создания очагового возбуждения в ганглиозных клетках

сетчатки. Последний экспериментальный подход к фотостимуляции включает в себя реинжиниринг ганглиозных или биполярных клеток сетчатки, чтобы они стали светочувствительными путем включения искусственных опсинов. Этот новый подход основан на лабораторных исследованиях на рыбах или мышах и еще далеко не готов для применения на людях.

Поскольку часть нервной ткани сетчатки, за исключением слоя фоторецепторов, сохраняется как при возрастной дегенерации желтого пятна, так и при пигментном ретините, разумным подходом к восстановлению зрения при этих патологиях является воспроизведение функции фоторецепторов. Одним из основных преимуществ этого метода является то, что оставшиеся клетки сетчатки во внешнем сетчатом слое (вертикально идущие биполярные клетки и горизонтально ориентированные горизонтальные клетки) могут использоваться для непосредственной стимуляции амакриновых и ганглиозных клеток.

В общем, все исследовательские группы, сосредоточившиеся на субретинальном подходе, предложили аналогичный метод. Тысячи светочувствительных микрофотодиодов, оснащенных микроэлектродами, собраны на очень тонкой пластине и помещены в субретинальное пространство. Субретинальное устройство или матрица микрофотодиодов (MPDA) имплантируется между слоем пигментного эпителия и внешним слоем сетчатки, который содержит фоторецепторы. Свет, падающий на сетчатку, генерирует градиентные токи в MPDA, которые стимулируют дендриты биполярных клеток во внешнем плексиформном слое, вызывая визуальные ощущения.

Схема поразительно проста. Кроме того, фотодиоды могут быть адаптированы для подачи положительного или отрицательного тока в ответ на освещение с целью имитации функции включения и выключения биполярных ячеек. Однако успех этого подхода зависит от трех предположений. Во-первых, биполярные клетки дисфункциональной сетчатки должны сохраняться и функционировать в некоторой степени физиологически нормальным образом.

Во-вторых, MPDA должен генерировать достаточный ток при нормальном уровне освещения, чтобы стимулировать остаточные биполярные клетки. В-третьих, электроды можно размещать достаточно близко к биполярным ячейкам.

В качестве альтернативного подхода к стимуляции сетчатки другие исследовательские группы предложили размещать стимулирующие электроды в непосредственной близости от ганглиозных клеток сетчатки. Этот подход пытается стимулировать оставшиеся нейроны сетчатки у пациентов, слепых из-за конечной стадии фоторецепторных заболеваний, и полагается на значительное количество ганглиозных клеток сетчатки, выживших при таких патологиях, как возрастная дегенерация желтого пятна и пигментный ретинит.

И эпиретинальный, и субретинальный подходы предполагают использование имплантированных многоэлектродных матриц (МЕА) и чрескожной телеметрии для передачи данных и мощности имплантированным МЕА. На сегодняшний день ряд экспериментов, проведенных на зрячих и слепых людях, продемонстрировал потенциал эпиретинальной электрической стимуляции для создания шаблонного зрительного восприятия. Одно из таких устройств, эпиретинальный имплант Argus II, разработанный Second Sight (Сильмар, Калифорния, США), уже получил одобрение регулирующих органов для продажи в Европе и США и продемонстрировал улучшенное считывание и обнаружение движения у нескольких пациентов. Однако есть проблемы, относящиеся к эпиретинальному подходу, которые необходимо решить. Эпиретинальные устройства должны быть надежно закреплены на месте, чтобы эффективно стимулировать сетчатку и обеспечивать постоянное зрительное восприятие. Другие проблемы, вызывающие беспокойство, - это рассеяние мощности, перекрестные помехи между электродами и долговременная жизнеспособность тканей под имплантатом.

Большинство устройств включают в себя биоинспирированный блок визуальной информации (искусственная сетчатка) для извлечения и улучшения наиболее важных характеристик визуальной сцены. Блок кодирования, который

преобразует выходной сигнал, подобно сетчатке, в импульсы, модулированные с различной частотой и временными задержками, проекция которых на электродную матрицу должна быть полностью настраиваемой. Радиочастотный блок обеспечивает беспроводную передачу энергии и данных на имплантированный электронный блок (цифро-аналоговый преобразователь), который должен декодировать сигналы, идентифицировать целевые электроды и подстраивать форму напряжения для волн, которые подаются на электроды, рядом с указанными нейронами. Эти преобразования должны учитывать многие проблемы, которые обычно выполняются сетчаткой. Таким образом, эти стимулирующие устройства должны работать в режиме реального времени с большим количеством электродов, иметь низкое энергопотребление и быть достаточно гибкими, чтобы генерировать различные формы волны и адаптироваться к различным условиям обработки изображений. По сути, они должны быть в состоянии решить проблему передачи данных и мощности на несколько микроэлектродов, имея, одновременно, возможность дистанционного управления и определения состояния микроэлектрода. Это подразумевает компромисс между требованиями к уровню мощности схем стимуляции и требованиями к полосе пропускания сигнала.

В отличие от западных коллег, ученые из Китая, вдохновленные структурой и функцией фоторецепторов в сетчатке, разработали искусственные фоторецепторы на основе *массивов нанопроволок диоксида титана, украшенных золотыми наночастицами*, для восстановления зрительных реакций у слепых мышей с дегенерированными фоторецепторами.

Среди потенциальных кандидатов на светочувствительные материалы, нацеленные на создание искусственных фоторецепторов, упорядоченные, ориентированные одномерные (1D) массивы полупроводниковых нанопроволок (NW) демонстрируют большую площадь поверхности, большую подвижность с переносом заряда, отличную биосовместимость и стабильность. Высокие ориентация и анизотропия одномерных массивов нанопроволок схожи с морфологией и архитектурой фоторецепторов и, таким образом, обеспечивают

эффективное фотопоглощение и разделение зарядов, аналогичных солнечным элементам или фотодетекторам. Ориентированные полупроводниковые массивы NW способны генерировать фототок при освещении светом для деполяризации нейронов. Кроме того, поскольку не требуются кабели или источники питания, для оптимального пространственного разрешения будет обеспечена высокая и однородная поверхностная плотность фотореагирующих устройств. Что еще более уникально, шероховатость поверхности ориентированных решеток NW может дополнительно повысить эффективность взаимодействия с врожденными цепями сетчатки, включая биполярные клетки, что имеет решающее значение для искусственного протеза сетчатки с точки зрения восстановления зрительной функции.

По итогам эксперимента, китайские ученые продемонстрировали вертикально ориентированные массивы NW в качестве искусственных фоторецепторов, которые поглощают свет и генерируют фотоэдс, и, следовательно, запускают всплески активности в сопряженных нейронах и восстанавливают световые ответы в сетчатке с вырожденными фоторецепторами. Пространственное разрешение приближается или сравнимо с ~ 50 мкм, а размер рецептивного поля сравним с таковым у мышей дикого типа. Подавление светового ответа глутаматергическими антагонистами предполагает, что сетчатка, взаимодействующая с сетками NW, была способна обрабатывать визуальную информацию через врожденные цепи сетчатки. Более того, функциональное и поведенческое восстановление светочувствительности было продемонстрировано с помощью субретинального имплантата массивов нанопроволок у слепых мышей, предполагая возможность использования массивов NW в качестве протезных устройств.

Во втором разделе ВКР прежде всего были выполнены расчёты электронных спектров ОУНТ и определена их зависимость от длины нанотрубок.

Устойчивая флуоресценция полупроводниковых ОУНТ и возможность управления ее интенсивностью, делает эти материалы исключительно перспективными для применения в квантовой оптике и молекулярной электронике.

Надо отметить, что практически во всём спектральном диапазоне – ИК, видимой области и УФ нанотрубка поглощает падающий свет.

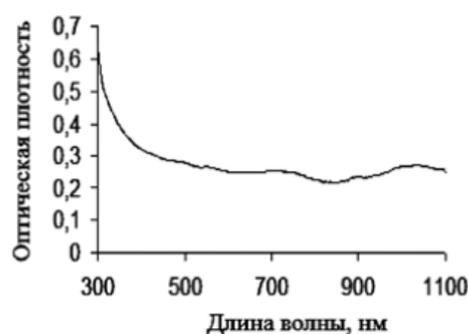


Рис. 1. Экспериментальный спектр поглощения ОУНТ

Из экспериментального спектра поглощения видно, что с увеличением длины волны происходит монотонный спад оптической плотности и наблюдаются слабо выраженные максимумы.

Можно выделить три области, в которых электронный спектр нанотрубки имеет более интенсивные полосы поглощения: это области ~ 1000, ~700 и ~300 нм. Все три области могут быть использованы для решения практических задач:

- Известно, что большинство веществ, используемых, например, для доставки лекарственных препаратов до мишени с целью тестирования, флуоресцируют на длине волны меньше 900 нм. Но в этой же области флуоресцируют и белки, что существенно затрудняет диагностику. Свечение нанотрубок в области ~1000 и более (до 1400) нм даёт возможность получить чёткие изображения доставки лекарства;

- Область ~ 700 нм может быть использована для технических применений нанотрубки, например, при создании светодиодов;
- Область ~ 300 нм, в которой полосы поглощения нанотрубки имеют наибольшую интенсивность, может быть при определённых условиях использована, например, для усиления флуоресценции белков (Фёрстеровский перенос энергии).

Прежде всего, нам необходимо выяснить, какую модель нанотрубки следует положить в основу расчёта электронного спектра ОУНТ с учетом того, что нас интересует оптический диапазон спектра поглощения.

Рассмотрим три модели – М1, М2 и М3 (рис. 2). Все три модели являются фрагментами ОУНТ 25x8, но имеют разную длину. На слайде приведены три фрагмента нанотрубки разной длины: 23.17, 14.65 и 9.62 Å (1 Å = 0,1 нм). Все три модели имеют одинаковый диаметр, равный 5.83 Å.

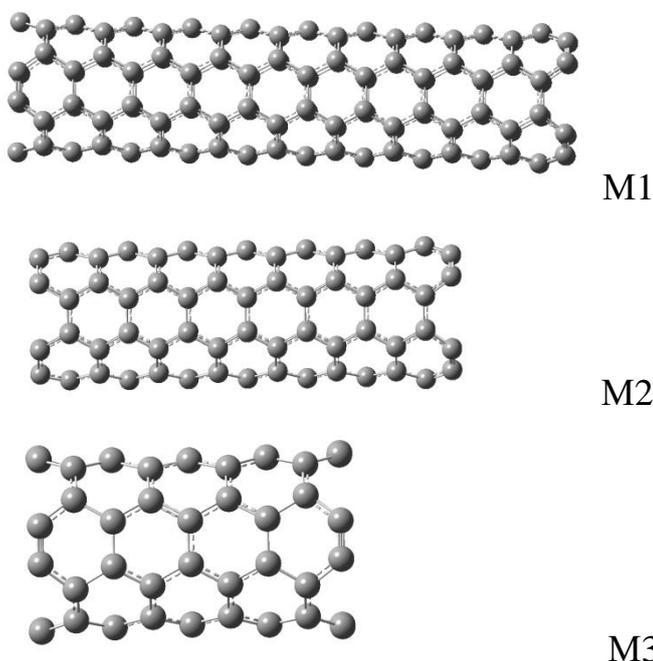
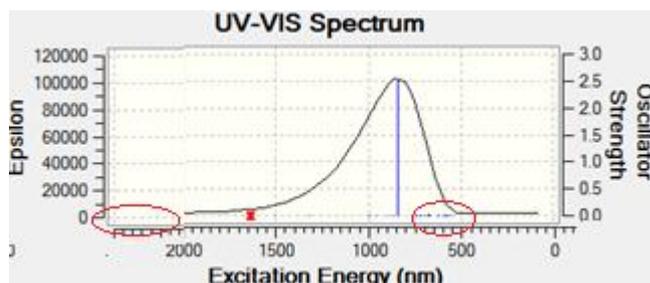
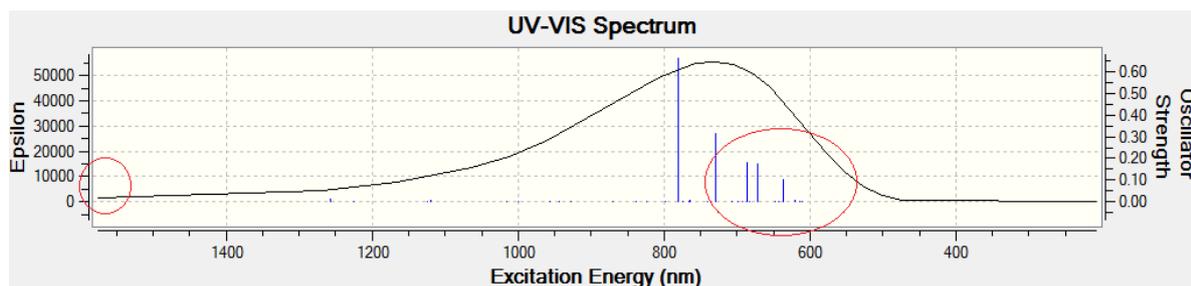


Рис. 2. Фрагменты нанотрубки 25x8 разной длины

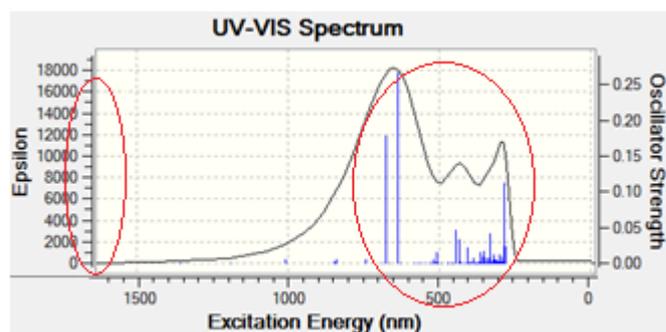
Ниже приведены электронные спектры поглощения рассматриваемых моделей в зависимости от длины ОУНТ.



M1



M2



M3, $\lambda_{\max}=651$ nm, $\epsilon=18000$

Рис. 3. Вычисленные электронные спектры поглощения M1, M2 и M3

На электронных спектрах всех трёх моделей выделены спектральные области видимого излучения и величины коэффициентов оптического поглощения. Отметим, что для всех трех моделей вычисленные спектры удовлетворительно согласуются с экспериментальным спектром поглощения ОУНТ в видимой области (рис. 3).

Интенсивность линий поглощения в области видимого диапазона для M1 очень слабая и поэтому использовать данную модель для обсуждения и сравнения с дальнейшими результатами практически невозможно.

На интенсивность спектра поглощения модели М2 в видимой области влияет интенсивность очень сильной линии, близкой к ИК области.

Наиболее приемлемой моделью, позволяющей использовать ее спектр поглощения для анализа и сравнения со спектрами функционализированных ОУНТ, является спектр модели М3.

Вариантом, позволяющим делать спектр поглощения ОУНТ избирательным и чувствительным к цвету излучения, является функционализация ОУНТ молекулярными фрагментами природных хромофоров.

В качестве объектов исследования был выбран хромофор синего цвета Х1 (рис. 4).

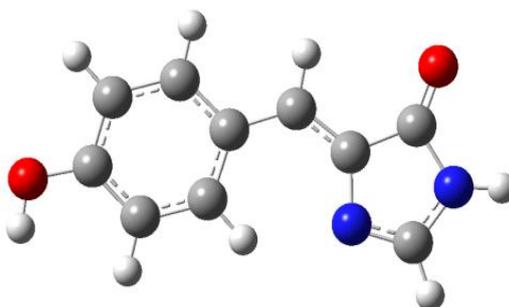


Рис. 4. Молекулярная структура хромофора синего цвета Х1

Был выполнен расчёт электронного спектра, который приведен на рис. (рис. 5).

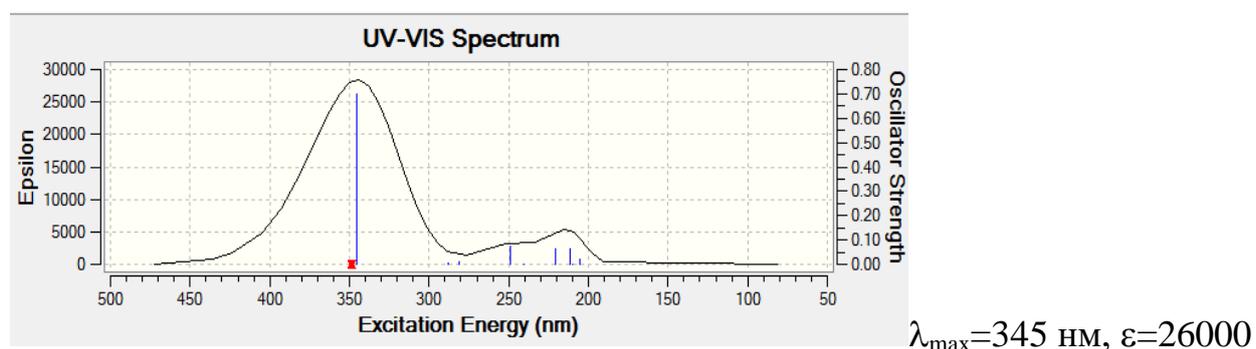


Рис. 5. Электронный спектр Х1

Далее была выполнена оптимизация структуры ОУНТ, функционализированной синим хромофором ОУНТ+Х1 (рис. 6).

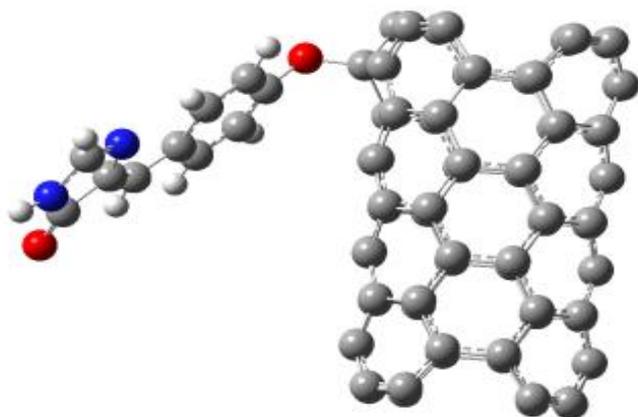
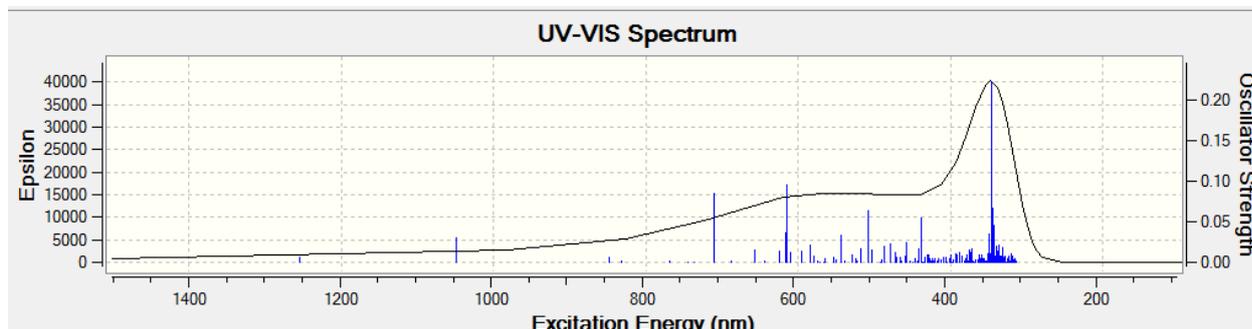


Рис. 6. Оптимизированная структура ОУНТ, функционализированная синим хромофором

Присоединение является ковалентным и происходит на краю ОУНТ.

Электронный спектр ОУНТ+Х1 приведен на рис. 7.



$$\lambda_{\max}=347 \text{ нм}, \varepsilon=40000 \text{ (M4: } \lambda_{\max}=345 \text{ нм}, \varepsilon=26000)$$

$$\lambda_{\max}=606 \text{ нм}, \varepsilon=15000 \text{ (M3: } \lambda_{\max}=651 \text{ нм}, \varepsilon=18000)$$

Рис. 7. Электронный спектр ОУНТ+Х1

Сравнение электронных спектров Х1 с электронным спектром ОУНТ+Х1 показывает, что полоса поглощения с максимумом при 347 нм, отвечающей хромофору синего цвета сдвигается в сторону больших длин волн. При этом интенсивность ее свечения увеличивается в $\sim 1,5$ раза.

Заключение

В данной работе было проведено исследование влияния функционализации нанотрубки атомами кислорода и хромофором синего цвета на электронный спектр ОУНТ.

1. Выполнены расчёты, позволяющие определить влияние длины нанотрубки на его электронный спектр. Это позволяет правильно выбрать молекулярную модель нанотрубки для решения поставленной задачи;

2. Выполнен расчёт электронного спектра синего хромофора;

3. Определено влияние ковалентного присоединения синего хромофора на электронный спектр нанотрубки.

Показано, что увеличение свечения нанотрубки возможно только в случае функционализации ОУНТ одним атомом кислорода. Увеличение ковалентно присоединенных атомов кислорода до 2-х или 6-ти к ОУНТ, напротив, приводит к уменьшению свечения.

Функционализация ОУНТ синим хромофором приводит к уменьшению интенсивности свечения самой нанотрубки и увеличению интенсивности свечения синего хромофора в $\sim 1,5$ раза.

Полученные результаты могут быть использованы как для цветового восприятия ретинальными нанотрубками в устройствах искусственного глаза, так и конструировании светодиодов.

Список использованной литературы

1. И.И. Бобринецкий, А.Ю. Герасименко, В.М. Подгаецкий, М.С. Савельев. Спектральные характеристики материалов на основе углеродных нанотрубок. // Медицинская техника. 2014. № 6. С. 30-34.
2. Н.Г. Рамбиди. Структура и свойства наноразмерных образований. -2011. Долгопрудный. 375 с.
3. X.D. Lou, C. Detrembleur, V. Sciannamea, C. Pagnouille, R. Jerome, Polymer, 2004, 45, 6097-6102.
4. P.W. Chu, G.S. Duesburg, U. D. Wegiikowska, S. Roth, Appl. Phys. Lett, 2002, 80, 3811-3813.