



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 207–219

Izvestiya of Saratov University. Physics, 2022, vol. 22, iss. 3, pp. 207–219

<https://fizika.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1817-3020-2022-22-3-207-219>

Научная статья

УДК 577.3

Влияние механизма взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок разного диаметра с альбумином в твёрдых нанокompозитах на спектры флуоресценции



Г. Н. Тен^{1✉}, А. Ю. Герасименко², В. И. Кочубей¹, М. М. Слепченков¹, Н. Е. Щербакова³, О. Е. Глухова¹

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Россия, 124498, г. Москва, Зеленоград, площадь Шокина, д. 1

³Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб», Россия, 410005, г. Саратов, ул. Университетская, д. 46

Тен Галина Николаевна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры радиотехники и электродинамики, TenGN@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5037-4105>

Герасименко Александр Юрьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института биомедицинских систем, gerasimenko@bms.zone, <https://orcid.org/0000-0001-6514-2411>

Кочубей Вячеслав Иванович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики и биофотоники, saratov_gu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7834-9067>

Слепченков Михаил Михайлович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиотехники и электродинамики, slepchenkovm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4282-5620>

Щербакова Наталья Евгеньевна, научный сотрудник лаборатории молекулярной и оперативной диагностики, hainl@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3261-6128>

Глухова Ольга Евгеньевна, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой радиотехники и электродинамики, glukhovaoe@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5670-2058>

Аннотация. *Объект и предмет исследования:* Выполнена экспериментальная регистрация спектров флуоресценции в видимой области твёрдых нанокompозитов на основе бычьего сывороточного альбумина и одностенных углеродных нанотрубок в зависимости от их диаметра и концентрации. *Результаты исследования:* Для нанокompозитов с «толстыми» (средний диаметр 4.10 нм) нанотрубками в экспериментальных спектрах флуоресценции с увеличением их концентрации (от 0.001 до 0.01 г/л) при лазерном возбуждении длинами волн 240, 270 и 290 нм наблюдается гашение флуоресценции. В случае «тонких» (средний диаметр 1.04 нм) нанотрубок в экспериментальных спектрах нанокompозита интенсивность флуоресценции возрастает на порядок как по сравнению со спектрами альбумина, так и нанотрубок. Методом молекулярного моделирования было показано, что поверхность «тонких» нанотрубок, образующих ковалентные связи с аспарагиновой и глутаминовой аминокислотами, находящимися на поверхности альбумина, принимает волнообразную форму. **Выводы:** Происходит локализация движения электронов внутри небольших областей тонких нанотрубок, приводящая к образованию «квантовых точек», что и является причиной значительного увеличения интенсивности флуоресценции твёрдых нанокompозитов альбумин-«тонкие» нанотрубки.

Ключевые слова: твёрдый нанокompозит, бычий сывороточный альбумин, одностенные «толстые» и «тонкие» углеродные нанотрубки, спектры флуоресценции, квантовые точки

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (проект No. FSRR-2020-0004).

Для цитирования: Тен Г. Н., Герасименко А. Ю., Кочубей В. И., Слепченков М. М., Щербакова Н. Е., Глухова О. Е. Влияние механизма взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок разного диаметра с альбумином в твёрдых нанокompозитах на спектры флуоресценции // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 207–219. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2022-22-3-207-219>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)



Article

Effect of the mechanism of interaction between single-layer carbon nanotubes of different diameters and albumin in solid nanocomposites on fluorescence spectra

G. N. Ten¹✉, A. Yu. Gerasimenko², V. I. Kochubey¹, M. M. Slepchenkov¹, N. E. Shcherbakova³, O. E. Glukhova¹

¹Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²National Research University "Moscow Institute of Electronic Technology", 1 Shokin Square, Zelenograd, Moscow 124498, Russia

³Russian Research Anti-Plague Institute "Microbe", 46 Universitetskaya St., Saratov 410005, Russia

Galina N. Ten, TenGN@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5037-4105>

Aleksandr Yu. Gerasimenko, gerasimenko@bms.zone, <https://orcid.org/0000-0001-5037-4105>

Vyacheslav I. Kochubey, saratov_gu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7834-9067>

Mikhail M. Slepchenkov, slepchenkovm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4282-5629>

Natalia E. Shcherbakova, hainl@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3261-6128>

Olga E. Glukhova, glukhovaoe@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5670-2058>

Abstract. Background and Objectives: Experimental registration of fluorescence spectra in the visible region of solid nanocomposites based on bovine serum albumin and single-walled carbon nanotubes, depending on their diameter and concentration, has been performed. **Results:** For nanocomposites with "thick" (average diameter 4.10 nm) nanotubes, fluorescence quenching is observed in the experimental fluorescence spectra with an increase in their concentration (from 0.001 to 0.01 g/L) under laser excitation with wavelengths of 240, 270 and 290 nm. In the case of "thin" (average diameter 1.04 nm) nanotubes in the experimental spectra of the nanocomposite, the fluorescence intensity increases by an order of magnitude as compared with the spectra of both albumin and nanotubes. Using molecular modeling, it has been shown that the surface of "thin" nanotubes forming covalent bonds with aspartic and glutamic amino acids located on the surface of albumin takes a wave-like shape. **Conclusions:** Electron motion is localized inside small regions of thin nanotubes, leading to the formation of "quantum dots", which is the cause for a significant increase in the fluorescence intensity of solid nanocomposites of albumin-"thin" nanotubes.

Keywords: solid nanocomposite, bovine serum albumin, single-walled "thick" and "thin" carbon nanotubes, fluorescence spectra, quantum dots

Acknowledgments: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the State task (project No. FSRR-2020-0004).

For citation: Ten G. N., Gerasimenko A. Yu., Kochubey V. I., Slepchenkov M. M., Shcherbakova N. E., Glukhova O. E. Effect of the mechanism of interaction between single-layer carbon nanotubes of different diameters and albumin in solid nanocomposites on fluorescence spectra. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2022, vol. 22, iss. 3, pp. 207–219 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2022-22-3-207-219>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Массовое применение углеродных нанотрубок (УНТ) в современной биомедицине в качестве биосенсоров, носителей лекарственных препаратов, а также покрытий медицинских изделий требует более глубоких и всесторонних исследований влияния нанотрубок на здоровье человека [1–5]. Очевидно, для определения воздействия нанотрубок на нативные функции белков, ДНК и РНК, в первую очередь необходимо знать характер взаимодействия нанотрубок с биоструктурами, причём в разных фазовых состояниях. Но, как отмечают авторы работ [6–9], на сегодняшний день недостаточно экспериментальных и теоретических исследований, в которых рассматривается взаимодействие УНТ с белками, причём речь идёт не только о взаимодействии в водной среде, но и различных современных твёрдых бионаноматериалах. Как показали исследования, в качестве белка целесообразно использовать альбумин, обладающий высокой связывающей способностью. Кроме того, альбумин способен диспергировать однослойные УНТ

(ОУНТ) в концентрациях до 0.3 мг/мл при сохранении оптических свойств нанотрубок [10–12].

Хорошо известно, что адсорбция белка на поверхности УНТ определяется их биосовместимостью, которая играет положительную роль в реакции организма на присутствие инородного вещества [13]. В то же время адсорбция белка может отрицательно сказываться на характеристиках биоматериала, например, снижая эффективность гемофильтрации и гемодиализа за счет блокировки и сужения пор мембраны [14].

При исследовании взаимодействия компонентов, входящих в состав наноконструкций, целесообразно использовать комплексный подход, предполагающий одновременное применение экспериментальных и теоретических методов. Так, в работе [15] методами ИК и КР спектроскопии были изучены конформационные изменения бычьего сывороточного альбумина (БСА) и фибриногена, адсорбированных на графене и графеновых оксидных нанолентах, а в [16] – конформационные изменения белков на уровне третичной структуры при взаимодей-



ствии с ОУНТ. Полученные экспериментальные результаты подтверждаются квантово-химическими расчётами.

Для изучения механизма взаимодействия белков с нанотрубками эффективно использовать спектры флуоресценции, интенсивность которых в водных растворах снижается при увеличении концентрации УНТ [17–24]. Статический эффект тушения УНТ подтвержден линейными графиками Штерна–Вольмера и значениями констант тушения.

В настоящее время одним из самых активно и успешно развивающихся направлений наномедицины является создание твёрдых каркасных наноконструкций, которые не отторгаются иммунной системой человека, а, наоборот, способствуют регенерации клеток и биотканей [25–28]. Как было показано в [29–31], возникновение нанотрубчатого каркаса на основе БСА и ОУНТ возможно под действием электрического поля импульсного или непрерывного лазерного излучения. Согласно анализу колебательных ИК и КР спектров твёрдых наноконструкций, полученных по данной методике, характер взаимодействия между БСА и ОУНТ зависит от диаметра (d) нанотрубок: «толстые» нанотрубки взаимодействуют с альбумином посредством сил Ван-дер-Ваальса, а «тонкие» ОУНТ образуют с аминокислотными остатками Asp и Glu, расположенными на поверхности БСА, ковалентные связи [32]. При исследовании механизма взаимодействия БСА с ОУНТ были использованы результаты интерпретации колебательных спектров БСА [33]. Исследование спектров флуоресценции твёрдых наноконструкций в зависимости от диаметра (d) и концентрации (C) нанотрубок ранее не проводилось.

Цель данной работы – определить закономерности изменения интенсивности флуоресценции твёрдых наноконструкций, полученных на основе БСА и ОУНТ, в зависимости от диаметра УНТ и их концентрации. Для этого необходимо решить следующие задачи экспериментального и теоретического характера:

- 1) выполнить регистрацию экспериментальных спектров флуоресценции БСА, ОУНТ и твёрдых наноконструкций, полученных на их основе, в зависимости от C и d нанотрубок;
- 2) методом квантовой химии рассчитать электронные спектры поглощения «тонких» ОУНТ в зависимости от их длины (l) и функ-

ционализации аминокислотными остатками Asp и Glu;

- 3) определить условия образования волнообразной поверхности нанотрубок, приводящих к квантовой локализации внутри «тонкой» ОУНТ и, соответственно, усилению интенсивности флуоресценции.

1. Методы и подходы

Для создания наноконструкций использовались ОУНТ, которые были синтезированы электродуговым методом на Ni/Y катализаторе и очищены в смеси $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ с последующей промывкой до нейтральной реакции. Были использованы два типа трубок – «тонкие» и «толстые», средние значения диаметров которых равны 1.04 и 4.10 нм соответственно. Длина нанотрубок варьировалась в диапазоне 0.5–1.5 мкм, а удельная поверхность продукта составляла $\sim 400 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 1, а).

Формирование объёмных наноконструкций заключалось в выполнении следующих основных шагов. Приготовление водно-альбуминового раствора проводилось путем растворения БСА в дистиллированной воде в концентрации ~ 25 мас. %. Далее состав механически перемешивался и диспергировался в ультразвуковой бане в течение 0.5–1 часа. Для приготовления дисперсной среды (дисперсии) в водный раствор БСА добавлялась предварительно подготовленная водная паста ОУНТ до достижения концентраций C 0.001 и 0.01 г/л. После чего дисперсия подвергалась ультразвуковому воздействию в течение 3–5 часов.

Объёмные твёрдые наноконструкты формировались направленным лазерным излучением ($\lambda_{\text{тен}} = 810 \text{ нм}$ и мощностью = 4.5 Вт), диаметр луча которого совпадал с диаметром стеклянного стакана (13 мм), содержащего приготовленную дисперсию БСА + ОУНТ. Получение твердого материала происходило в результате испарения жидкой составляющей дисперсии объемом $\sim 1.3 \text{ см}^3$ лазерным излучением с гауссовым пространственным распределением. Потеря массы полученного твердого образца в сравнении с массой исходной дисперсии варьировалась от 14 до 20 %. В качестве контрольного образца использовался твердый образец, полученный методом лазерного испарения водного раствора чистого БСА.

Изображение сканирующей электронной микроскопии скола полученного объёмного

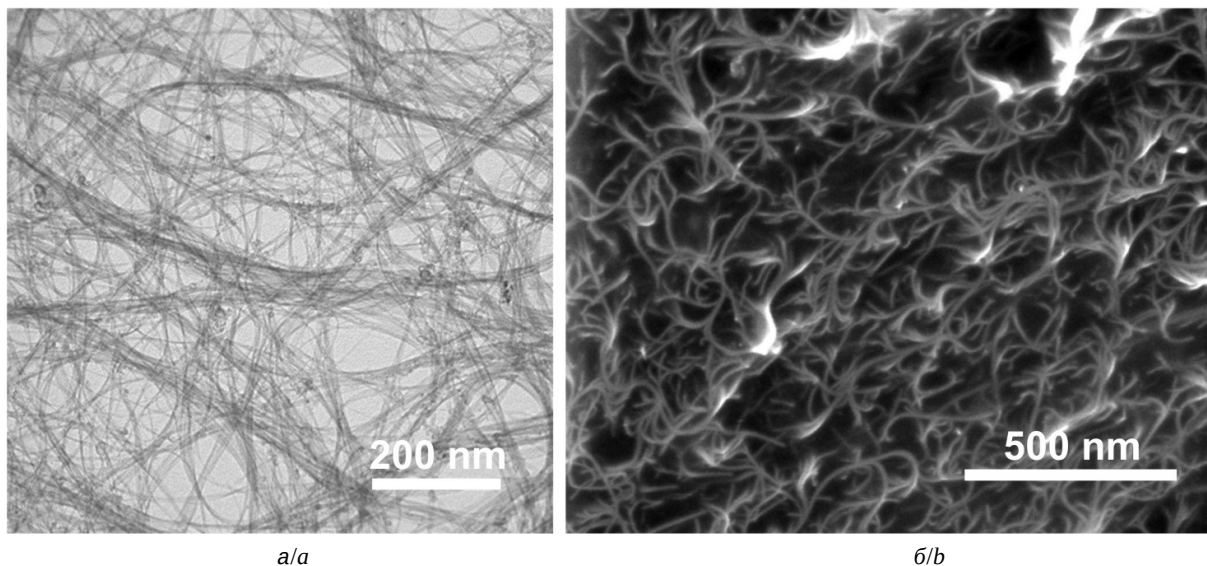


Рис. 1. Изображения сканирующей электронной микроскопии: а – исходных ОУНТ, б – скола композита на основе БСА + ОУНТ, расположенных на кремниевой подложке

Fig. 1. Images of scanning electron microscopy of the initial SCNT (a) and chip composite based on BSA + SWCNT, located on a silicon substrate (b)

нанокompозита представлено на рис. 1, б. Светлые участки изображения являются контурами нанотрубок и их пучков, а темные участки демонстрируют матрицу из БСА.

Измерение электронных спектров на основе чистого БСА и БСА + ОУНТ проводилось в кварцевой кювете толщиной слоя 5 мм с использованием спектрофотометра Thermo Scientific Genesys 10S UV-Vis (USA). Спектры флуоресценции нанокompозитов регистрировались в приставке для твердых тел однолучевого спектрометра PerkinElmer LS 55 (USA) с использованием в качестве возбуждающего источника излучения ксеноновой лампы, работающей в импульсном режиме ($N = 150$ В, $F = 50$ Гц).

Все эксперименты по изготовлению и исследованию образцов проводились при комнатной температуре.

Расчет электронных спектров был выполнен методом TD-DFT с помощью программы Gaussian 09 и набором базисных функций 6-31g(d,p) [34].

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены экспериментальные спектры флуоресценции твердых нанокompозитов на основе БСА и ОУНТ в зависимости от их d и C . Для выяснения влияния d трубок на спектры флуоресценции были рассмотрены два типа ОУНТ – «тонкие» (средний $d = 1.04$ нм)

и «толстые» (средний $d = 4.10$ нм); концентрация нанотрубок C составляла 0.001 и 0.01 г/л.

Кроме того, были измерены спектры флуоресценции БСА «толстых» и «тонких» ОУНТ при возбуждении лазерным излучением теми же длинами волн $\lambda = 240, 270$ и 290 нм (рис. 3).

Сопоставление спектров флуоресценции (см. рис. 2, 3) показывает, что для твердых нанокompозитов с использованием «толстых» нанотрубок с увеличением их концентрации наблюдается гашение флуоресценции по сравнению со спектрами флуоресценции БСА. Это полностью подтверждает результат экспериментального исследования взаимодействия «толстых» трубок с БСА в твердых нанокompозитах методами колебательной ИК и КР спектроскопии, согласно которому механизм их взаимодействия обусловлен ван-дер-ваальсовыми силами [32]. Кроме того, данный эффект совпадает с результатами исследования флуоресценции смесей БСА с УНТ в белковых растворах, где основным механизмом взаимодействия БСА и нанотрубок также являются силы Ван-дер-Ваальса [17–24].

В случае «тонких» ОУНТ возбуждение лазерным излучением с длинами волн $\lambda = 240, 270$ и 290 нм приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения флуоресценции твердых нанокompозитов как по сравнению с БСА (в ~ 10 раз), так и ОУНТ (в ~ 20 раз) (см. рис. 2, 3). Но, в отличие от «толстых» нанотрубок, интенсивность флуоресценции при концентрации

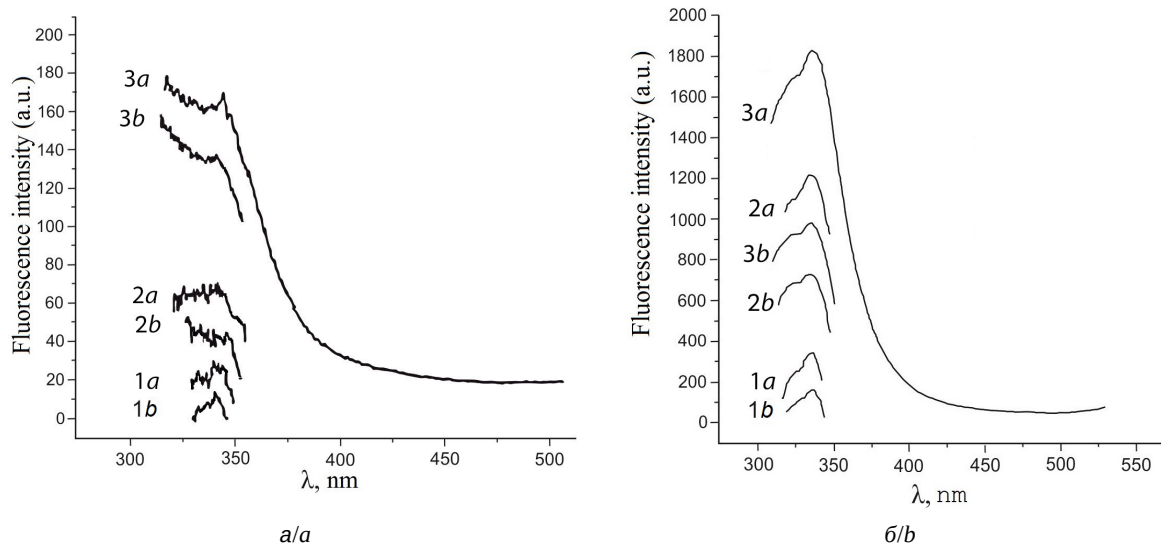


Рис. 2. Экспериментальные спектры флуоресценции твёрдых наноконпозитов на основе БСА и ОУНТ при возбуждении лазерным излучением: а – для «толстых» ОУНТ, б – для «тонких» ОУНТ. Кривые 1а, 2а, 3а соответствуют длинам волн излучения $\lambda = 240, 270, 290$ нм соответственно и концентрации нанотрубок 0.001 г/л. Кривые 1б, 2б, 3б соответствуют длинам волн излучения $\lambda = 240, 270, 290$ нм соответственно и концентрации нанотрубок 0.01 г/л

Fig. 2. Experimental fluorescence spectra of solid nanocomposites based on BSA and “thick” (a) “thin” (b) SWCNTs under excitation by laser radiation. Curves 1a, 2a, 3a correspond to radiation wavelengths $\lambda = 240, 270, 290$ nm and nanotube concentrations of 0.001 g/l. Curves 1b, 2b, 3b correspond to radiation wavelengths $\lambda = 240, 270, 290$ nm and nanotube concentration 0.01 g/L

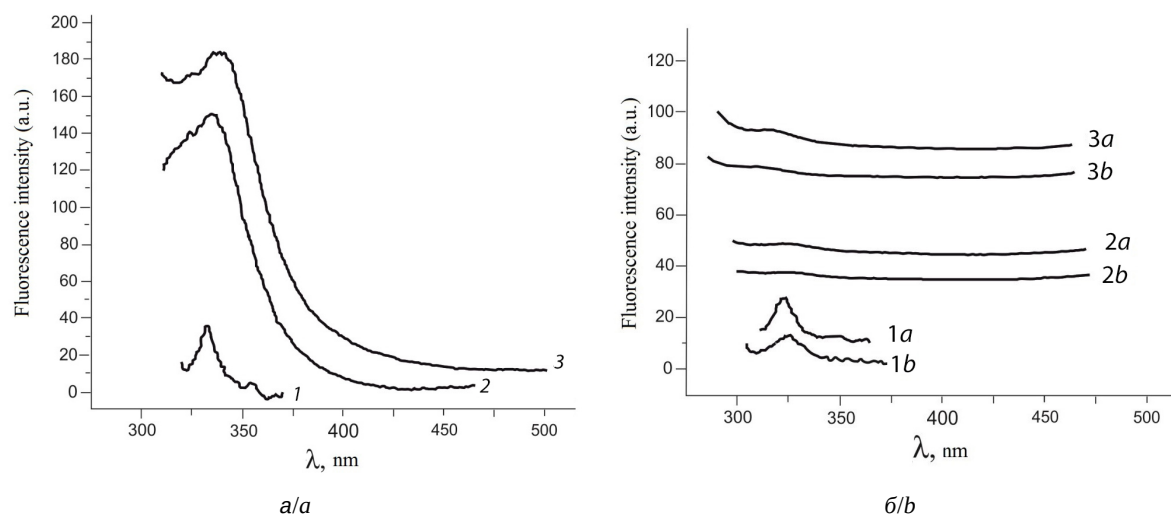


Рис. 3. Экспериментальные спектры флуоресценции БСА (а), «тонких» и «толстых» ОУНТ (б) при возбуждении лазерным излучением с длинами волн $\lambda = 240$ (1), 270 (2) и 290 нм (3) (кривые 1а, 2а, 3а соответствуют «тонким» ОУНТ, кривые 1б, 2б, 3б соответствуют «толстым» ОУНТ)

Fig. 3. Experimental fluorescence spectra of BSA (a), “thin” and “thick” SWCNTs (b) under excitation by laser radiation with wavelengths $\lambda = 240$ (1), 270 (2) and 290 nm (3) (curves 1a, 2a, 3a correspond to “thin” SWCNTs, curves 1b, 2b, 3b correspond to “thick” SWCNTs)

ОУНТ $C = 0.01$ г/л в ~ 2 раза меньше, чем при $C = 0.001$ г/л, что указывает на влияние концентрации «тонких» нанотрубок на характер взаимодействия с БСА.

Для объяснения этого эффекта были выполнены модельные расчёты электронных спектров

поглощения «тонких» ОУНТ разного диаметра ($d = 0.54, 1.08$ и 1.49 нм) разной длины ($l = 4.94, 2.34, 1.47$ и 0.65 нм). Полученные результаты имеют аналогичный характер и в качестве примера на рис. 4 приведены электронные спектры для ОУНТ с $d = 0.54$ нм.

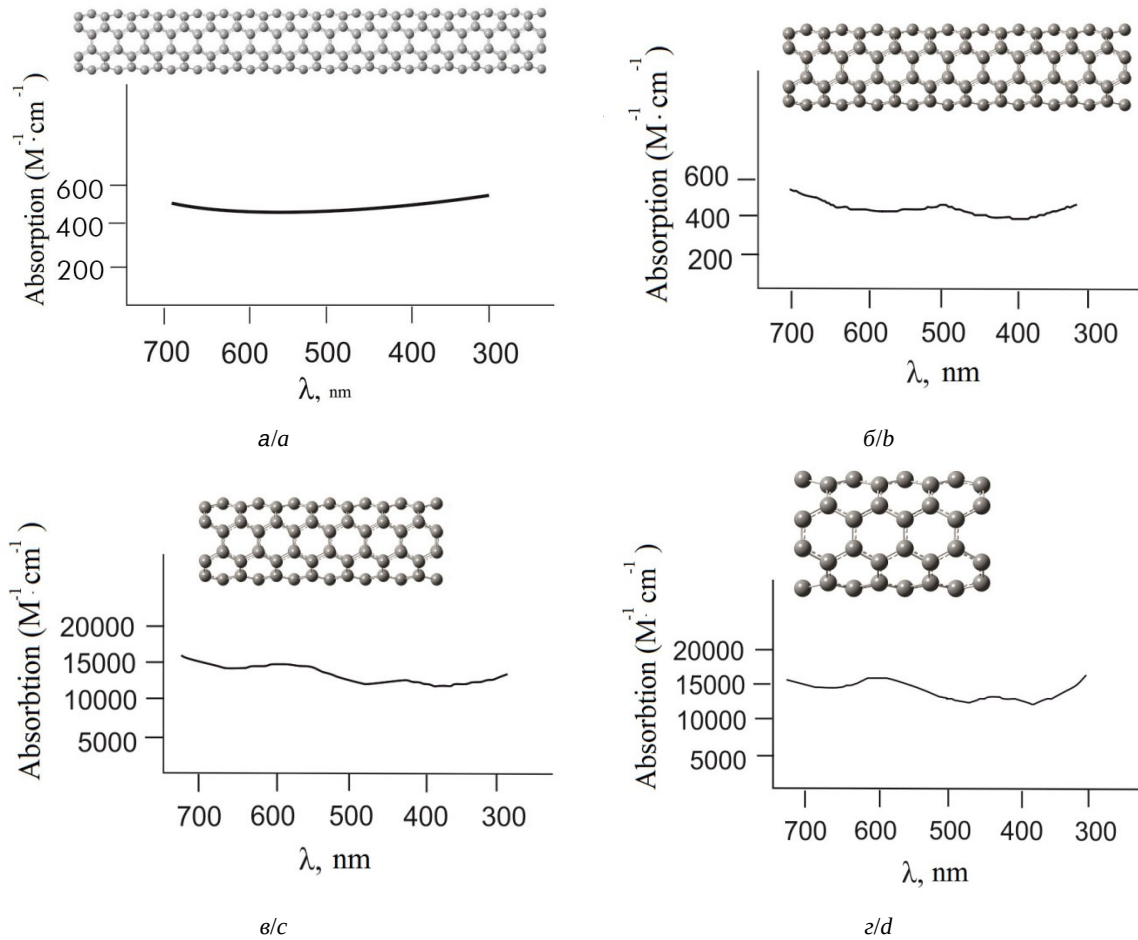


Рис. 4. Вычисленные спектры поглощения ОУНТ с диаметром $d = 0.54$ нм и длинами $l = 4.94$ (а), 2.34 (б), 1.47 (в) и 0.65 (г) нм

Fig. 4. Calculated absorption spectra of SWCNT with diameter $d = 0.54$ nm and lengths $l = 4.94$ (a), 2.34 (b), 1.47 (c) and 0.65 (d) nm

Сравнение спектров (см рис. 4, а–г) показывает, что длина нанотрубки оказывает существенное влияние на интенсивность поглощения. В том случае, если диаметр трубки становится сравним с его длиной, интенсивность поглощения резко возрастает. Причём максимум интенсивности спектров поглощения достигается при длине трубки, превышающей ее диаметр в ~ 2.5 раза (см. рис. 4, в). Дальнейшее уменьшение длины трубки практически не приводит к увеличению интенсивности (см. рис. 4, г). Выполненное молекулярное моделирование электронных спектров ОУНТ в зависимости от их длины показывает, что увеличение интенсивности электронных спектров может быть связано с превращением нанотрубки из квантовой нити в квантовую точку, оптической особенностью которой является значительное увеличение интенсивности излучения [35].

Для обоснования возможности образования квантовых точек на основе «тонкой» нанотрубки необходимо учитывать хорошо известный факт, что функционализация нанотрубок атомами кислорода, содержащихся в молекулярных фрагментах различных химических соединений, представленных в обзорной работе [22], является эффективным способом усиления их флуоресценции. Было показано, что усиление флуоресценции ОУНТ в различных растворителях, способных функционализировать нанотрубки атомами кислорода, может достигать $\sim 30\%$ [23]. Аналогичный эффект наблюдается и при присоединении небольшого фрагмента графена, размер которого отвечает размеру квантовой точки, к ОУНТ посредством атома кислорода [36]. Авторы работы [37] объясняют увеличение люминесценции нанотрубок, наблюдающееся в результате их функционализации атомами кислорода, рас-



падом экситонов, образующихся при создании определённых типов дефектов на поверхности нанотрубки, при которых происходит излучение высокоэнергетического фотона света.

Ранее нами было показано, что в твёрдых нанокomпозитах «тонкие» нанотрубки образуют ковалентную связь с атомами кислорода аминокислотных остатков Asp и Glu, находящихся на поверхности БСА (рис. 5) [32].

Для выяснения, насколько существенно функционализация «тонких» ОУНТ аминокислотными остатками Asp и Glu может повлиять на интенсивность спектров поглощения, были выполнены расчёты электронных спектров

двух молекулярных моделей, представленных на рис. 6. Сравнение спектров поглощения ОУНТ без (см. рис. 4) и с ковалентно присоединёнными аминокислотными остатками Asp (см. рис. 6) показывает, что, как для длинных (см. рис. 4, а, б и рис. 6, а), так и коротких (см. рис. 4, в, г и 6, б) трубок, наблюдается усиление флуоресценции ОУНТ, которое не превышает ~10 %.

Все вышеперечисленные характерные особенности, а именно: (1) усиление интенсивности спектра поглощения при уменьшении длины нанотрубки до величины, сравнимой с диаметром ОУНТ; (2) ковалентное присоединение аминокислотных остатков Asp и Glu к ОУНТ,

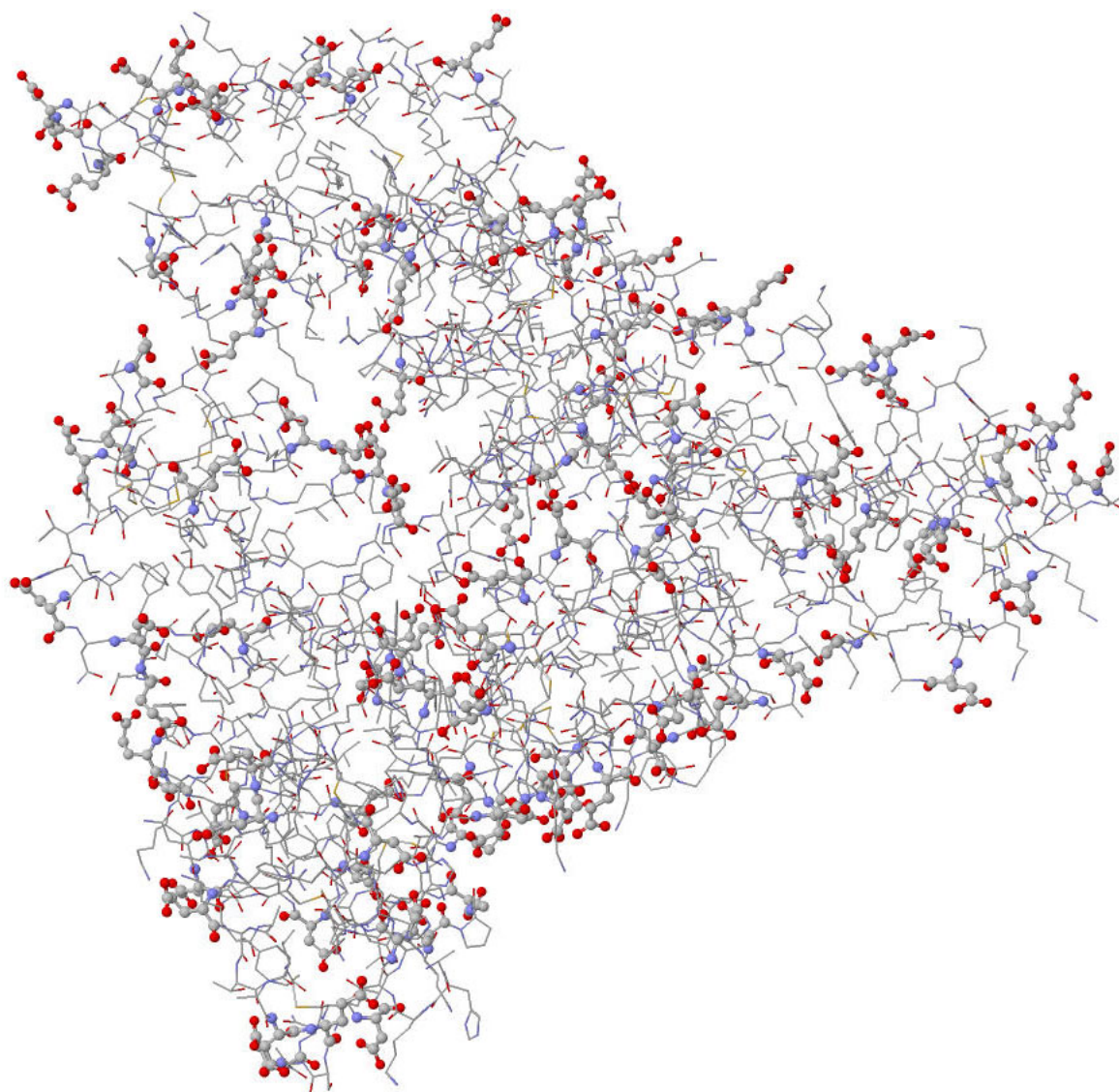


Рис. 5. Структура БСА с обозначением аминокислотных остатков Asp и Glu
 Fig. 5. Structure of BSA with the designation of amino acid residues Asp and Glu

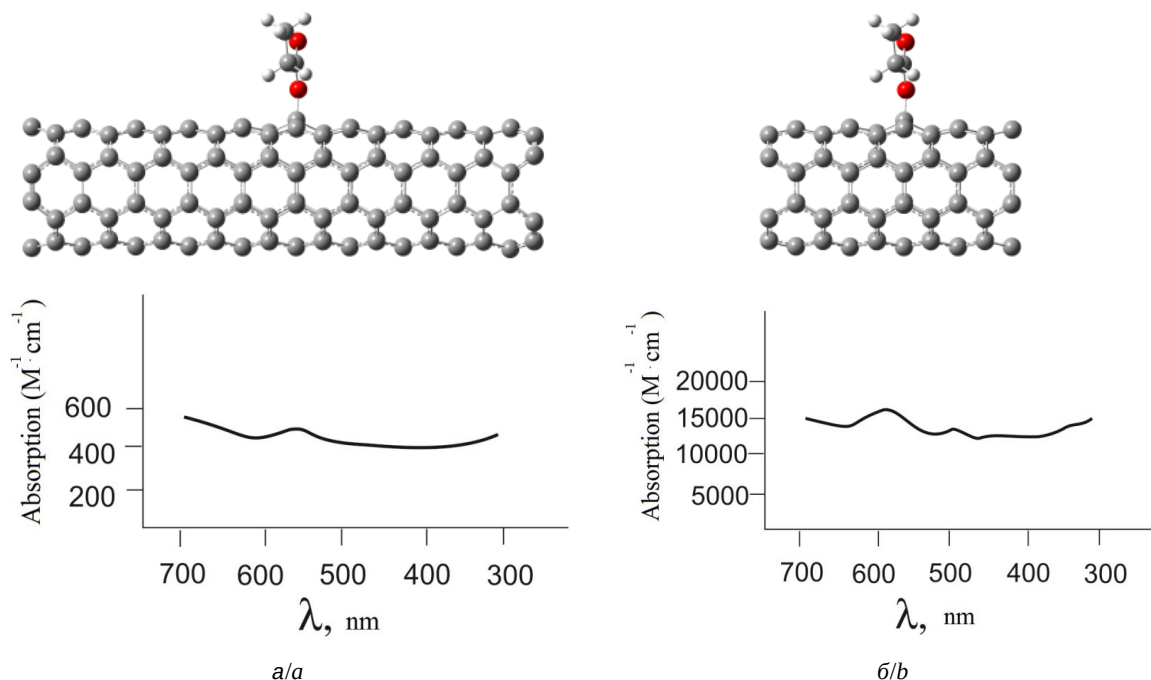


Рис. 6. Вычисленные спектры поглощения ОУНТ диаметром $d = 0.54$ нм и длинами $l = 2.34$ (а) и 1.47 (б) нм с ковалентно присоединенным остатком Asp

Fig. 6. Calculated absorption spectra of SLCN with a diameter of 0.54 nm and a length of 2.34 (a) and 1.47 (b) nm with covalently attached Asp

сопровождающееся увеличением интенсивности спектра поглощения, выполняются для «тонких» трубок любого диаметра – 0.54 , 1.08 и 1.49 нм. Главное отличие заключается в расстоянии, на которое выходит атом С нанотрубки, образующий ковалентную связь СО с аминокислотными остатками Asp и Glu, относительно поверхности нефункционализированной нанотрубки. Если для ОУНТ с диаметром 0.54 нм это расстояние составляет 0.0120 нм, то для трубок с диаметром 1.08 и 1.49 нм оно уменьшается и составляет 0.0114 и 0.0108 нм. Дальнейшее увеличение диаметра трубки приводит к уменьшению этого расстояния.

Возможность «преобразования» ОУНТ в квантовые точки, например, за счёт внедрения в нанотрубку металлофуллеренов или какого-либо механического воздействия, приложенного внутри ОУНТ, была рассмотрена в работе [38]. Такие воздействия меняют форму нанотрубки – она принимает волнообразную форму, соответствующую, например, форме подложки, на которую она адсорбирована. При этом по данным зондовой микроскопии высота такой волны составляет ~ 9 пм, что достаточно для того, чтобы внутри нанотрубки произошла квантовая локализация, т. е. образовались «квантовые точки». Авторы статьи отмечают, что для образования

волнообразной формы трубки должны иметь малый диаметр.

На рис. 7 приведена модельная структура «тонкой» нанотрубки, функционализированной аминокислотными остатками Asp и Glu, оптимизация структуры которой показывает, что поверхность нанотрубки принимает волнообразную форму, причём атомы углерода ОУНТ, образующие ковалентную связь с аминокислотными остатками, выходят относительно поверхности нанотрубки на расстоянии 12 пм.

Очевидно, что в реальных условиях ковалентное присоединение аминокислотных остатков к «тонким» ОУНТ происходит не на одинаковых расстояниях друг от друга, образуя разное количество «квантовых точек». На это указывают результаты повторных экспериментов, согласно которым увеличение интенсивности флуоресценции твёрдых наноконкомпозитов, синтезированных на основе «тонких» ОУНТ, может превышать интенсивность БСА и ОУНТ в пределах 10 – 30 и 20 – 40 раз соответственно.

Факт образования квантовых точек косвенно подтверждается уменьшением влияния концентрации «тонких» ОУНТ на интенсивность флуоресценции наноконкомпозита с БСА, поскольку увеличение концентрации ОУНТ приводит



к насыщению их функционализации аминокислотными остатками (см. рис. 2, б).

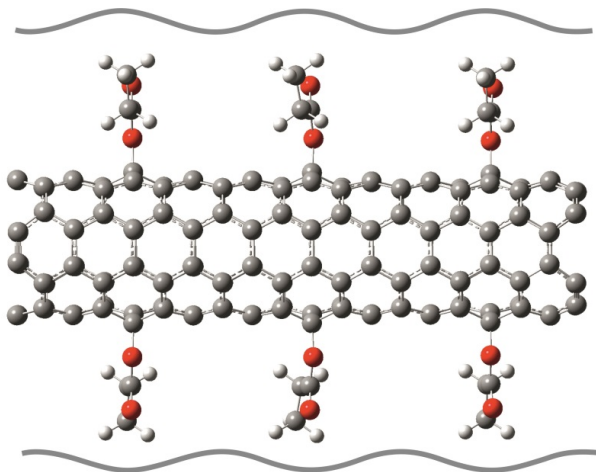


Рис. 7. Молекулярная структура тонкой нанотрубки, функционализированной аминокислотными остатками Asp и Glu

Fig. 7. Molecular structure of a thin nanotube functionalized by amino acid residues Asp and Glu

Поскольку при ковалентном присоединении БСА к ОУНТ, как было показано ранее [32], происходят изменения во вторичной и третичной структуре белка, то применение тонких нанотрубок при создании каркасных нанокомпозитов носит избирательный характер, а сам способ образования квантовых точек позволяет широко использовать его в биомедицине, например в области диагностики.

Выводы

С целью исследования влияния механизма взаимодействия между БСА и ОУНТ в твёрдых нанокомпозитах на спектры флуоресценции была проведена регистрация экспериментальных спектров флуоресценции БСА, ОУНТ и нанокомпозитов для ОУНТ разного диаметра и концентрации.

В случае «толстых» (средний диаметр $d = 4.10$ нм) ОУНТ в экспериментальных спектрах флуоресценции с увеличением концентрации C нанотрубок (от 0.001 до 0.01 г/л) при лазерном возбуждении определённой длины волны ($\lambda = 240, 270$ и 290 нм) наблюдается гашение флуоресценции по сравнению со спектрами флуоресценции БСА. Такой характер изменения интенсивности флуоресценции полностью подтверждает результаты, полученные ранее авторами данной статьи о ван-дер-ваальсовом характере взаимодействия БСА с «толстыми» нанотрубками в твёрдых нанокомпозитах [32].

Полученные экспериментальные закономерности спектров флуоресценции твёрдых нанокомпозитов согласуются с результатами измерений другими авторами при исследовании закономерностей флуоресценции в белковых растворах, где основным механизмом взаимодействия БСА и нанотрубок также являются силы Ван-дер-Ваальса.

В случае «тонких» (средний диаметр $d = 1.04$ нм) ОУНТ в экспериментальных спектрах интенсивность флуоресценции возрастает на порядок по сравнению как со спектрами БСА, так и нанотрубок. Для объяснения этого эффекта были выполнены модельные расчёты электронных спектров «тонких» ОУНТ разной длины. Как только длина трубки становится соизмеримой с её диаметром, интенсивность спектра поглощения резко возрастает, что вполне объяснимо образованием квантовых точек.

Учитывая, что «тонкие» нанотрубки в твёрдых нанокомпозитах образуют ковалентные связи с Asp и Glu, находящихся на поверхности БСА, методом молекулярного моделирования показано, что поверхность нанотрубки принимает волнообразную форму, причём атомы углерода «тонких» ОУНТ, образующие ковалентную связь с аминокислотными остатками, выходят относительно поверхности нанотрубки на расстояние ~ 12 пм. В результате происходит квантовая локализация внутри «тонкой» нанотрубки или образование квантовых точек, что и является причиной возрастания интенсивности флуоресценции твёрдого нанокомпозита, синтезированного на основе БСА с «тонкими» нанотрубками.

Список литературы

1. Sereydyh M., Mikhalovska L., Mikhalovsky S., Gogotsi Y. Adsorption of Bovine Serum Albumin on Carbon-Based Materials // *J. Carbon Research*. 2018. Vol. 4, № 3. P. 1–14. <https://doi.org/10.3390/c4010003>
2. Ray S. C., Jana N. R. Carbon Nanomaterials for Biological and Medical Applications. Elsevier : Amsterdam, The Netherlands, 2017. 231 p.
3. Service R. F. Nanomaterials Show Signs of Toxicity // *Science*. 2003. Vol. 300. P. 243. <https://doi.org/10.1126/science.300.5617.243a>
4. Brumfiel G. A little knowledge // *Nature*. 2003. Vol. 424. P. 246. <https://doi.org/10.1038/424246a>
5. Lam C. W., James J. T., McCluskey R., Hunter R. L. Pulmonary Toxicity of Single-Wall Carbon Nanotubes in Mice 7 and 90 Days After Intratracheal Instillation // *Toxicol. Sci*. 2004. Vol. 77. P. 126–134. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfg243>
6. Wang H. F., Wang J., Deng X. Y., Sun H. F., Shi Z. J., Gu Z. N., Liu Y. F., Zhao Y. L. Bio distribution of carbon



- single-wall carbon nanotubes in mice // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2004. Vol. 4. P. 1019–1024. <https://doi.org/10.1166/jnn.2004.146>
7. Anand A. S., Prasad D. N., Singh S. B., Kohli E. Chronic exposure of zinc oxide nanoparticles causes deviant phenotype in *Drosophila melanogaster* // *Journal of Hazardous Materials.* 2017. Vol. 327. P. 180–186. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2016.12.040>
 8. Xu Y., Luo Z., Li S., Li W., Zhang X., Zuo Y. Y., Huang F., Yue T. Perturbation of the pulmonary surfactant monolayer by single-walled carbon nanotubes : A molecular dynamics study // *Nanoscale.* 2017. Vol. 9. P. 10193–10205. <https://doi.org/10.1039/C7NR00890B>
 9. Erbis S., Ok Z., Isaacs J. A., Benneyan J. C., Kamarthi S. Review of research trends and methods in nano environmental health and safety risk analysis // *Risk Analysis.* 2016. Vol. 36. P. 1644. <https://doi.org/10.1111/RISA.12546>
 10. Karajanagi S. S., Yang H., Asuri P., Sellitto E., Dordick J. S., Kane R. S. Protein-assisted solubilization of single-walled carbon nanotubes // *Langmuir.* 2006. Vol. 22. P. 1392–1395. <https://doi.org/10.1021/la0528201>
 11. Matsuura K., Saito T., Okazaki T., Ohshima S., Yumura M., Iijima S. Selectivity of water-soluble proteins in single-walled carbon nanotube dispersions // *Chem. Phys. Lett.* 2006. Vol. 429. P. 497–502. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.08.044>
 12. Wang X., Xia T., Ntim S. A., Ji Z., George S., Meng H., Zhang H., Castranova V., Mitra S., Nel A. E. Quantitative techniques for assessing and controlling the dispersion and biological effects of multiwalled carbon nanotubes in mammalian tissue culture cells // *ACS Nano.* 2010. Vol. 4. P. 7241–7252. <https://doi.org/10.1021/nn102112b>
 13. Azamian B. R., Davis J. J., Coleman K. S., Bagshaw C. B., Green M. L. H. Bioelectrochemical Single-Walled Carbon Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 12664–12665. <https://doi.org/10.1021/ja0272989>
 14. Krummel T., Hannedouche T. Clinical Potentials of Adsorptive Dialysis Membranes // *Blood Purif.* 2013. Vol. 35, № 2. P. 1–4. <https://doi.org/10.1159/000350835>
 15. Sengupta B., Gregory W. E., Zhu J., Dasetty S., Karakaya M., Brown J. M., Rao A. M., Barrows J. K., Sarupria S., Podila R. Influence of carbon nanomaterial defects on the formation of protein corona // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 82395–82402. <https://doi.org/10.1039/C5RA15007H>
 16. Hai Y., Qu K., Liu Y., Zhao C. Binding mechanism of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) to serum albumin : Spectroscopy and molecular modelling exploration // *Environ. Chem.* 2018. Vol. 15. P. 278–285. <https://doi.org/10.1071/en18043>
 17. Sui J., Tleugabulova D., Brennan J. D. Direct and indirect monitoring of peptide-silica interactions using time-resolved fluorescence anisotropy // *Langmuir.* 2005. Vol. 21. P. 4996–5001. <https://doi.org/10.1021/LA0473963>
 18. Li S., He H., Chen Z., Zha J., Pham-Huy C. Fluorescence study on the interactions between carbon nanotubes and bovine serum albumin // *Spectrosc. Spect. Anal.* 2010. Vol. 30, № 10. P. 2689–2692. <https://doi.org/10.1155/2013/578290>
 19. Zha J., He H., Liu T., Li S., Jiao Q. Studies on the interaction of gatifloxacin with bovine serum albumin in the presence of carbon nanotubes by fluorescence spectroscopy // *Spectrosc. Spect. Anal.* 2011. Vol. 31, № 1. P. 149–153. [https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593\(2011\)01-0149-05](https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-0149-05)
 20. Li L., Lin R., He H., Jiang L., Gao M. Interaction of carboxylated single-walled carbon nanotubes with bovine serum albumin // *Spectrochimica Acta A.* 2013. Vol. 105. P. 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.11.111>
 21. Guan Y., Zhang H., Wang Y. New insight into the binding interaction of hydroxylated carbon nanotubes with bovine serum albumin // *Spectrochimica Acta A.* 2014. Vol. 124. P. 556–563. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.058>
 22. Jianguo Tang J., Xu Q. Organically Structured Carbon Nanotubes for Fluorescence. Texas : A&M University Carbon Nanotubes – Growth and Applications. 2011. P. 211–240. <https://doi.org/10.5772/16791>
 23. Lee A. J., Wang X., Carlson L. J., Smyder J. A., Loesch B., Tu X., Zheng M., Krauss T. D. Bright fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. P. 1636–1640. <https://doi.org/10.1021/NL200077T>
 24. Zhao X., Liu R., Chi Z., Teng Y., Qin P. New insights into the behavior of bovine serum albumin adsorbed onto carbon nanotubes : Comprehensive spectroscopic studies // *J. Phys. Chem. B.* 2010. Vol. 114. P. 5625–5631. <https://doi.org/10.1021/jp100903x>
 25. Harrison B. S., Atala A. Carbon Nanotube Applications for Tissue Engineering // *Biomaterials.* 2007. Vol. 28. P. 344–353. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.07.044>
 26. Zanello L. P., Zhao B., Hu H. Bone Cell Proliferation on Carbon Nanotubes // *Nano Lett.* 2006. Vol. 6, iss. 3. P. 562–567. <https://doi.org/10.1021/nl051861e>
 27. Андреева И. В., Баграташвили В. Н., Ичкитидзе Л. П., Подгаецкий В. М., Савранский В. В., Селищев С. В. Исследование механических свойств биосовместимых объемных нанокompозитов изготовленных лазерным методом // *Медицинская техника.* 2009. № 6. С. 1–9.
 28. Агеева С. А., Елисенко В. И., Герасименко А. Ю., Ичкитидзе Л. П., Подгаецкий В. М., Селищев С. В. Исследования биологической совместимости нанокompозитов созданных лазерным методом // *Медицинская техника* 2010. № 6. С. 35–39.
 29. Ичкитидзе Л. П., Селищев С. В., Герасименко А. Ю., Подгаецкий В. М. Механические свойства объемного нанокompозитного биоматериала // *Медицинская техника* 2015. № 5. С. 40–43.
 30. Герасименко А. Ю., Дедкова А. А., Ичкитидзе Л. П., Подгаецкий В. М. Исследование способов получения и свойств объемных нанокompозиционных материалов на основе водной дисперсии альбумина // *Оптика и спектроскопия* 2013. Т. 115, № 2. С. 326–332.



31. Ичкитидзе Л. П., Подгаецкий В. М., Пономарева О. В., Селищев С. В. Механические свойства объемного нанокомпозита полученного при лазерном облучении // Изв. вузов. Физика. 2010. № 3/2. С. 125–129.
32. Gerasimenko A. Y., Ryabkin D. I., Ichkitidze L. P., Ten G. N., Shcherbakova N. E., Morozova E. A. The study of the interaction mechanism between bovine serum albumin and single-walled carbon nanotubes depending on their diameter and concentration in solid nanocomposites by vibrational spectroscopy // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2019. Vol. 222. Art. number 117682. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117682>
33. Тен Г. Н., Герасименко А. Ю., Щербаклова Н. Е., Баранов В. И. Интерпретация ИК и КР спектров альбумина // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2019. Т. 19, вып. 1. С. 43–57. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-43-57>
34. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. Gaussian 09. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009. 394 p.
35. Рамбиди Н. Г. Структура и свойства наноразмерных образований. Реалии современной нанотехнологии : учебное пособие. Долгопрудный : Издательский Дом «Интеллект», 2011. 376 с.
36. Das R., Rajender G., Giri P. K. Anomalous Fluorescence Enhancement and Fluorescence Quenching of Graphene Quantum Dots by Single Walled Carbon Nanotubes // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. Vol. 20. P. 4527–4537. <https://doi.org/10.1039/C7CP06994D>
37. Нанотрубки научили светиться еще ярче. URL: <https://maxpark.com/community/603/content/2144260> (дата обращения: 10.06.2021).
38. Shin H.-J., Clair S., Kim Y., Kawai M. Substrate-induced array of quantum dots in a single-walled carbon nanotube // Nat. Nanotechnol. 2009. Vol. 4. P. 567–570. <https://doi.org/10.1038/NNANO.2009.182>
- Carbon-Based Materials. *J. Carbon Research*, 2018, vol. 4, iss. 3, pp. 1–14. <https://doi.org/10.3390/c4010003>
2. Ray S. C., Jana N. R. *Carbon Nanomaterials for Biological and Medical Applications*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2017. 231 p.
3. Service R. F. Nanomaterials Show Signs of Toxicity. *Science*, 2003, vol. 300, pp. 243. <https://doi.org/10.1126/science.300.5617.243a>
4. Brumfiel G. A little knowledge. *Nature*, 2003, vol. 424, pp. 246. <https://doi.org/10.1038/424246a>
5. Lam C. W., James J. T., McCluskey R., Hunter R. L. Pulmonary Toxicity of Single-Wall Carbon Nanotubes in Mice 7 and 90 Days After Intratracheal Instillation. *Toxicol. Sci.*, 2004, vol. 77, pp. 126–134. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfg243>
6. Wang H. F., Wang J., Deng X. Y., Sun H. F., Shi Z. J., Gu Z. N., Liu Y. F., Zhao Y. L. Bio distribution of carbon single-wall carbon nanotubes in mice. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2004, vol. 4, pp. 1019–1024. <https://doi.org/10.1166/jnn.2004.146>
7. Anand A. S., Prasad D. N., Singh S. B., Kohli E. Chronic exposure of zinc oxide nanoparticles causes deviant phenotype in *Drosophila melanogaster*. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, pp. 180–186. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2016.12.040>
8. Xu Y., Luo Z., Li S., Li W., Zhang X., Zuo Y. Y., Huang F., Yue T. Perturbation of the pulmonary surfactant monolayer by single-walled carbon nanotubes : A molecular dynamics study. *Nanoscale*, 2017, vol. 9, pp. 10193–10205. <https://doi.org/10.1039/C7NR00890B>
9. Erbis S., Ok Z., Isaacs J. A., Benneyan J. C., Kamarthi S. Review of research trends and methods in nano environmental, health, and safety risk analysis. *Risk Analysis*, 2016, vol. 36, pp. 1644. <https://doi.org/10.1111/RISA.12546>
10. Karajanagi S. S., Yang H., Asuri P., Sellitto E., Dordick J. S., Kane R. S. Protein-assisted solubilization of single-walled carbon nanotubes. *Langmuir*, 2006, vol. 22, pp. 1392–1395. <https://doi.org/10.1021/la0528201>
11. Matsuura K., Saito T., Okazaki T., Ohshima S., Yumura M., Iijima S. Selectivity of water-soluble proteins in single-walled carbon nanotube dispersions. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, vol. 429, pp. 497–502. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.08.044>
12. Wang X., Xia T., Ntim S. A., Ji Z., George S., Meng H., Zhang H., Castranova V., Mitra S., Nel A. E. Quantitative techniques for assessing and controlling the dispersion and biological effects of multiwalled carbon nanotubes in mammalian tissue culture cells. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, pp. 7241–7252. <https://doi.org/10.1021/nn102112b>
13. Azamian B. R., Davis J. J., Coleman K. S., Bagshaw C. B., Green M. L. H. Bioelectrochemical Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, pp. 12664–12665. <https://doi.org/10.1021/ja0272989>
14. Krummel T., Hannedouche T. Clinical potentials of adsorptive dialysis membranes. *Blood Purif.*, 2013, vol. 35, no. 2, pp. 1–4. <https://doi.org/10.1159/000350835>

References

1. Seredych M., Mikhalovska L., Mikhalovsky S., Gogotsi Y. Adsorption of Bovine Serum Albumin on



15. Sengupta B., Gregory W. E., Zhu J., Dasetty S., Karakaya M., Brown J. M., Rao A. M., Barrows J. K., Sarupria S., Podila R. Influence of carbon nanomaterial defects on the formation of protein corona. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 82395–82402. <https://doi.org/10.1039/C5RA15007H>
16. Hai Y., Qu K., Liu Y., Zhao C. Binding mechanism of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) to serum albumin : Spectroscopy and molecular modelling exploration. *Environ. Chem.*, 2018, vol. 15, pp. 278–285. <https://doi.org/10.1071/en18043>
17. Sui J., Tleugabulova D., Brennan J. D. Direct and indirect monitoring of peptide-silica interactions using time-resolved fluorescence anisotropy. *Langmuir*, 2005, vol. 21, pp. 4996–5001. <https://doi.org/10.1021/LA0473963>
18. Li S., He H., Chen Z., Zha J., Pham-Huy C. Fluorescence study on the interactions between carbon nanotubes and bovine serum albumin. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2010, vol. 30, no. 10, pp. 2689–2692. <https://doi.org/10.1155/2013/578290>
19. Zha J., He H., Liu T., Li S., Jiao Q. Studies on the interaction of gatifloxacin with bovine serum albumin in the presence of carbon nanotubes by fluorescence spectroscopy. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2011, vol. 31, no. 1, pp. 149–153. [https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593\(2011\)01-0149-05](https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-0149-05)
20. Li L., Lin R., He H., Jiang L., Gao M. Interaction of carboxylated single-walled carbon nanotubes with bovine serum albumin. *Spectrochimica Acta A*, 2013, vol. 105, pp. 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.11.111>
21. Guan Y., Zhang H., Wang Y. New insight into the binding interaction of hydroxylated carbon nanotubes with bovine serum albumin. *Spectrochimica Acta A*, 2014, vol. 124, pp. 556–563. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.058>
22. Jianguo Tang J., Xu Q. *Organically Structured Carbon Nanotubes for Fluorescence*. Texas, A&M University, Carbon Nanotubes – Growth and Applications, 2011, pp. 211–240. <https://doi.org/10.5772/16791>
23. Lee A. J., Wang X., Carlson L. J., Smyder J. A., Loesch B., Tu X., Zheng M., Krauss T. D. Bright fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, pp. 1636–1640. <https://doi.org/10.1021/NL200077T>
24. Zhao X., Liu R., Chi Z., Teng Y., Qin P. New insights into the behavior of bovine serum albumin adsorbed onto carbon nanotubes : Comprehensive spectroscopic studies. *J. Phys. Chem. B*, 2010, vol. 114, pp. 5625–5631. <https://doi.org/10.1021/jp100903x>
25. Harrison B. S., Atala A. Carbon nanotube applications for tissue engineering. *Biomaterials*, 2007, vol. 28, pp. 344–353. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.07.044>
26. Zanello L. P., Zhao B., Hu H. Bone Cell Proliferation on Carbon Nanotubes. *Nano Lett.*, 2006, vol. 6, iss. 3, pp. 562–567. <https://doi.org/10.1021/nl051861e>
27. Andreeva I. V., Bagratashvili V. N., Ichkitidze L. P., Podgaetsky V. M., Savransky V. V., Selishchev S. V. Determination of mechanical properties of biocompatible three-dimensional nanocomposites manufactured using laser methods. *Meditsinskaia tekhnika* [Biomedical Engineering], 2009, vol. 43, no. 6, pp. 241–248.
28. Ageeva S. A., Lysenko V. I., Gerasimenko A. Yu., Ichkitidze L. P., Podgaetsky V. M., Selishchev S. V. Studies of biological compatibility of nanocomposites created by the laser method. *Meditsinskaia tekhnika* [Biomedical Engineering], 2010, no. 6, pp. 35–39 (in Russian).
29. Ichkitidze L. P., Selishchev S. V., Gerasimenko A. Yu., Podgaetsky V. M. Mechanical properties of bulk nanocomposite biomaterial. *Meditsinskaia tekhnika* [Biomedical Engineering], 2015, no. 5, pp. 40–43 (in Russian).
30. Gerasimenko A. Yu., Dedkova A. A., Ichkitidze L. P., Podgaetsky V. M. A study of preparation techniques and properties of bulk nanocomposites based on aqueous albumin dispersion. *Optics and Spectroscopy*, 2013, vol. 115, no. 2, pp. 283–289. <https://doi.org/10.1134/S0030400X13080092>
31. Ichkitidze L. P., Podgaetsky V. M., Ponomareva O. V., Selishchev S. V. Mechanical properties of a bulk nanocomposite obtained by laser irradiation. *Izvestiya vuzov. Physics*, 2010, no. 3-2, pp. 125–129 (in Russian).
32. Gerasimenko A. Y., Ryabkin D. I., Ichkitidze L. P., Ten G. N., Shcherbakova N. E., Morozova E. A. The study of the interaction mechanism between bovine serum albumin and single-walled carbon nanotubes depending on their diameter and concentration in solid nanocomposites by vibrational spectroscopy. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2019, vol. 222, art. no. 117682. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117682>
33. Ten G. N., Gerasimenko A. Yu., Shcherbakova N. E., Baranov V. I. Interpretation of IR and raman spectra of albumin. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2019, vol. 19, iss. 1, pp. 43–57. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-43-57>
34. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseira G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. *Gaussian 09*. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009. 394 p.
35. Rambidi N. G. *Struktura i svojstva nanorazmernykh obrazovaniy. Realii segodnyashnej nanotekhnologii : uchebnoe posobie* [Structure and Properties of Nanoscale



- Formations. The Realities of Today's Nanotechnology : tutorial]. Dolgoprudny, Izdatel'skii Dom "Intel'ekt", 2011. 376 p. (in Russian).
36. Das R., Rajender G., Giri P. K. Anomalous Fluorescence Enhancement and Fluorescence Quenching of Graphene Quantum Dots by Single Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, vol. 20, pp. 4527–4537. <https://doi.org/10.1039/C7CP06994D>
37. *Nanotrubki nauchili svetit'sya eshche yarche* (Nanotubes Have Learned to Glow Even Brighter). Available at: <https://maxpark.com/community/603/content/2144260> (accessed 10 June 2021) (in Russian).
38. Shin H.-J., Clair S., Kim Y., Kawai M. Substrate-induced array of quantum dots in a single-walled carbon nanotube. *Nat. Nanotechnol.*, 2009, vol. 4, pp. 567–570. <https://doi.org/10.1038/NNANO.2009.182>

Поступила в редакцию 06.04.2022; одобрена после рецензирования 28.04.2022; принята к публикации 23.05.2022
The article was submitted 06.04.2022; approved after reviewing 28.04.2022; accepted for publication 23.05.2022