

СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке бакалавров на факультете наук о материалах МГУ.....	1
Сведения о защитах бакалаврских работ на ФНМ.....	2
Положение о защите квалификационных работ (квалификация – бакалавр материаловедения) на факультете наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова...	2
График проведения защит бакалаврских работ 2015 г.....	8
Состав Государственной Аттестационной Комиссии по направлению 020900 – «химия, физика и механика материалов» (квалификация – бакалавр материаловедения) в 2015 г.....	9
Расписание защит квалификационных работ.....	10
Аннотации квалификационных работ	14

О ПОДГОТОВКЕ БАКАЛАВРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

Впервые защиты квалификационных бакалаврских работ на факультете наук о материалах (ФНМ) Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова были проведены в июне 2006 года. Тогда степень бакалавра получили 4 человека. В 2007 году было защищено 16, в 2008 году защищено 19, а в 2009 году была защищена 21 бакалаврская работа по направлению 020900 - «химия, физика и механика материалов». Квалификационные работы на соискание степени бакалавра выполняются в различных лабораториях химического, физического и биологического факультетов Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, а также в институтах Российской академии наук.

Как правило, работа на соискание степени бакалавра включает в себя синтез нового материала (химическая часть), исследование его функциональных свойств, например, механических, электрофизических, магнитных. Во многих работах содержатся также теоретические расчеты, предваряющие эксперимент, либо обосновывающие его результаты.

В состав Государственной Аттестационной комиссии по защите квалификационных бакалаврских работ входят преподаватели ФНМ, химического и физического факультетов, Института механики МГУ, а также представители других высших учебных заведений и институтов Российской академии наук, специалисты в области химии, физики и механики материалов.

При оценке квалификационных бакалаврских работ принимается во внимание участие студента в конференциях, наличие публикаций в научных журналах, в которых студент является соавтором. Статьи, подготовленные при участии студентов ФНМ, публикуются в ведущих зарубежных и российских журналах. Важным фактором, способствующим развитию научной активности студентов ФНМ, является то, что научная работа входит в учебный план. Формой отчетности являются обязательные студенческие научные конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. При выполнении исследований студенты используют современное научное оборудование.

Ежегодно Государственная Аттестационная Комиссия отмечает общий высокий научный уровень представленных работ: разнообразие используемых подходов и методов исследования, широту затронутых проблем, эрудицию выпускников ФНМ, их высокую

квалификацию, сформировавшуюся благодаря специфике существующего на факультете учебного плана. Квалификационные работы в большинстве своем содержат значительный объем научных исследований. Комиссия отмечает большое число публикаций (статей и тезисов докладов международных конференций) у выпускников по теме квалификационных работ и ранее выполненных исследований.

В 2014 году Государственной Аттестационной Комиссией были отмечены работы **Шекуновой Таисии Олеговны, Кошкодаева Дмитрия Сергеевича, Берекчияна Михаила Варгановича.**

Диплом с отличием в 2014 году получили студенты **Берекчиян Михаил Варганович, Шекунова Таисия Олеговна, Марчевский Андрей Викторович, Езепов Илья Сергеевич.**

СВЕДЕНИЯ О ЗАЩИТАХ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ НА ФНМ

	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Общее число студентов на 4 курсе	17	20	22	23	20	16	18	19	20
Число студентов, имеющих публикации	14	20	21	22	20	14	15	17	20
Общее число публикаций, из них статей	146 28	197 47	224 38	143 29	125 19	65 8	147 28	125 9	132 12
Число оценок «отлично»	11	13	18	19	17	13	16	14	
«хорошо»	4	7	2	3	3	3	2	5	
«удовлетв.»	1		1	1	0	0	0	0	
Число работ, отмеченных ГАК	3	3	5	4	4	4	5	3	
Число дипломов с отличием	8	6	6	7	5	1	3	4	

ПОЛОЖЕНИЕ О ЗАЩИТЕ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ (КВАЛИФИКАЦИЯ – БАКАЛАВР МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ) НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА ПО НАПРАВЛЕНИЮ 020300 – «ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ» (УТВЕРЖДЕНО 23 МАРТА 2011 ГОДА)

Квалификационные работы на степень бакалавра могут быть выполнены студентами факультета наук о материалах в различных научных лабораториях факультетов МГУ, в институтах РАН или (частично) в ведущих зарубежных университетах. Руководитель квалификационной работы должен иметь научную степень доктора или кандидата наук. В случае выполнения работы в сторонних институтах или за рубежом, необходим соруководитель из числа преподавателей или сотрудников МГУ.

К защите квалификационных работ допускаются студенты 4 курса, полностью завершившие выполнение учебного плана.

График проведения защит утверждается ректором МГУ не позднее, чем за 10 дней до начала работы ГАК.

Тематика квалификационной работы должна соответствовать образовательному направлению «химия, физика и механика материалов».

Точное название работы и сведения о руководителях (ФИО, ученая степень, должность, звание, место работы) должны быть представлены секретарю ГАК за 5 месяцев до начала защит. Сведения о рецензенте (ФИО, ученая степень, должность,

звание, место работы) должны быть представлены секретарю Государственной Аттестационной Комиссии в виде подписанного соответствующими лицами документа не позднее, чем за 1 месяц до защиты. Краткую аннотацию работы, список опубликованных и принятых к печати работ студента (включая тезисы докладов на конференциях) в электронном виде необходимо представить секретарю ГАК не позднее, чем за 1 месяц до защиты.

В качестве рецензента работы должен выступать специалист по теме квалификационной работы из числа кандидатов или докторов наук, не имеющий с выпускником совместных публикаций и не работающий в том научном подразделении (лаборатории), где выполнялась работа. На заседании Административного совета обсуждаются и утверждаются точное название работы (не позднее, чем за 5 месяцев до начала защит дипломных работ) и кандидатура рецензента (не позднее, чем за 3 недели до начала защит дипломных работ). Административный совет ФНМ имеет право назначить другого рецензента.

Для допуска к защите квалификационной работы необходимо представить следующие материалы: не менее 2 переплетенных экземпляров квалификационной работы, отзывы руководителя и рецензента в письменной форме с обязательным указанием оценки в пятибалльной шкале (требования к отзывам руководителя и рецензента представлены в Приложении), 18 экземпляров иллюстративного материала, соответствующих презентации, а так же диск, который содержит в виде PDF-файлов следующие документы: текст квалификационной работы, презентацию, отзыв руководителя, отзыв рецензента, а также копии статей и тезисов. Материалы необходимо представить секретарю Государственной Аттестационной Комиссии не позже, чем за 3 дня до начала первого заседания по защите квалификационных работ. Студенты, не представившие все указанные документы, к защите квалификационной работы не допускаются.

Продолжительность каждой защиты – не более 30 минут. Время, предоставляемое для доклада – до 10 минут, остальное время отводится на вопросы и ответы, отзывы рецензента и руководителя и обсуждение работы. Защита квалификационной работы происходит в присутствии руководителя и рецензента.

Оценка квалификационной работы производится путем тайного голосования членов Комиссии с учетом оценок научного руководителя и рецензента, а также мнений членов комиссии, высказанных при обсуждении работы.

При отсутствии выпускника по уважительным причинам защита переносится на более поздний срок в период работы Комиссии. При неудовлетворительной оценке работа может быть вторично защищена при условии ее существенной переработки, достаточность которой оценивается экспертной группой ГАК.

Любые изменения в данное Положение подлежат утверждению Ученым советом ФНМ и могут производиться не позднее, чем за месяц до начала работы ГАК.

Рекомендации по оформлению квалификационных работ

1. Название темы квалификационной работы должно быть сформулировано четко, кратко и конкретно, и отражать суть работы, выполненной выпускником. Следует избегать чрезмерно общей формулировки названия.

2. Объем работы – не более 50 стр. машинописного текста, не считая приложений (Times New Roman 12 points, 1.5 интервала).

3. Работа должна включать ВВЕДЕНИЕ с постановкой задачи работы, ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ по данной проблеме, ТЕОРЕТИЧЕСКУЮ (для теоретических работ – МЕТОДИЧЕСКУЮ) ЧАСТЬ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНУЮ (для теоретических – РАСЧЕТНУЮ) ЧАСТЬ, ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ, отдельно должны быть выделены ВЫВОДЫ работы. Обзор литературы не должен превышать 30% от объема всей работы, не считая приложений.

4. Рисунки и таблицы должны быть пронумерованы и иметь подписи (рисунки – внизу, таблицы – вверху).

5. Цитируемая литература приводится под заголовком СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ в конце квалификационной работы в порядке упоминания.

Ссылки на литературу должны содержать фамилии и инициалы авторов, название статьи, журнала, год, том, номер, страницы, номер DOI, если имеется, или интернет-ссылка для статей в журналах открытого доступа. Для книг – фамилии и инициалы авторов, название книги, город, издательство, год, страницы. Для тезисов докладов, представленных на конференциях, указываются фамилии и инициалы авторов, название доклада, название, год и место проведения конференции, страницы, интернет-ссылка на сборник тезисов, программу конференции или сайт конференции. Все ссылки печатаются на языке оригинала и нумеруются. Номера ссылок в тексте должны следовать строго по порядку упоминания и быть заключены в квадратные скобки.

Примеры оформления работ в списке литературы квалификационной работы и в списке публикаций студента в буклете для статей (в отечественных журналах, которые переводят на английский язык, в журналах открытого доступа, зарубежных журналах), заявок на выдачу патента и патентов, тезисов отечественных и зарубежных конференций:

1. Сафронова Т.В., Сечейко П.А., Путляев В.И. *Многофазная керамика на основе порошков, синтезированных из пирофосфата натрия и растворимых солей кальция с использованием механической активации*// **Стекло и керамика**, 2012, № 8, С. 34-41
Safronova T.V., Secheiko P.A., Putlyaev V.I. *Multiphase ceramics based on powders synthesized from sodium pyrophosphate and soluble calcium salts using mechanical activation*// **Glass and Ceramics** (English translation of Steklo i Keramika), 2012, V. 69, № 7, P. 276-282, DOI: 10.1007/s10717-012-9462-9
2. Гиль Д.О., Долгополова Е.А., Шекунова Т.О., Садовников А.А., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Фотопротекторные свойства твердых растворов на основе диоксида церия*// **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2013, т.4, №1, С. 1-4;
<http://nanojournal.ifmo.ru/wp-content/uploads/2013/02/NPCM2013-41P78.pdf>
3. Khasanova N.R., Drozhzhin O.A., Storozhilova D.A., Delmas C., Antipov E.V. *New form of Li_2FePO_4F as cathode material for Li-ion batteries*// **Chemistry of materials**, 2012, №24, p. 4271–4273, DOI: 10.1021/cm302724a
4. Сафронова Т.В., Сечейко П.А., Путляев В.И. *Способ получения канафита*// Заявка на выдачу патента РФ № 2012122235, 30.05.2012
5. Efremova M.V. *The functionalization of the surface of magnetite nanoparticles with enzyme: the effect of magnetic field*// **4th International Conference “Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues”**, Final Program/Abstract Book, 5-12 May, 2013, Heraklion, Crete, Greece, P. 24,
<http://www.bionanotox.org/files/programme.pdf>
6. Захарченко Т.К. *Исследование процессов роста и разложения пероксида лития на поверхности пористых металлических электродов литий-кислородного аккумулятора*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 66,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm

Список публикаций студента в буклете следует формировать следующим образом. Сначала перечислить статьи, затем патенты или заявки на изобретения, затем тезисы докладов на конференциях. Работы следует располагать в порядке от более поздних к более ранним.

6. Иллюстративный материал (презентация) должен соответствовать работе, представленной на защиту, отражать ключевые моменты работы, включать логическую схему работы. Рекомендуемый объем иллюстративного материала - 10 страниц. Презентация должна содержать в качестве обязательных слайдов: 1) титульный с указанием названия работы; фамилию, имя, отчество студента, выполнившего работу; фамилию имя отчество руководителя; место выполнения работы; год защиты; 2) постановочный слайд, включающий цель, задачи и объекты исследования; 3) слайд содержащий выводы; 4) слайд с благодарностями тем, кто помогал при подготовке квалификационной работы; 5) слайд, отражающий личный вклад студента в представляемую работу.

Приложения к положению о защитах

1. Форма предоставления данных о теме работы и руководителе

Тема работы студента 4 курса утверждена и согласована

Фамилия Имя Отчество студента	
Название работы на русском языке	
Название работы на английском языке	

"Согласовано"

(Степень, звание, должность руководителя)

(Подпись руководителя)

(Фамилия Имя Отчество руководителя)

(Адрес электронной почты)

Телефон (моб. и служ.)

2. Требования к оформлению тезисов

Правила оформления тезисов

(Тема работы, Times New Roman, размер 16, выровнять по центру)

Пустая строка размер 8

Фамилия И.О. (Times New Roman, размер 14, курсив)

Пустая строка размер 8

Руководитель: (ученая степень, звание) д.х.н., (должность) проф. Фамилия И.О. (Times New Roman, размер 14 без отступа). Если руководителей несколько, то пишете вместо «Руководитель» - «Руководители».

Пустая строка (размер 12)

Документ, который следует представить секретарю ГАК, включает название работы, фамилию и инициалы соискателя, ученую степень, звание и должность руководителя, текст аннотации и список публикаций соискателя (сначала статьи, затем тезисы начиная от самых свежих). Размер бумаги – А4, Поля: Левое - 3 см; Правое – 1,5 см; Верхнее – 2 см; Нижнее – 1,5 см. Между абзацами расстояние такое же, как между строками в абзаце – 1 интервал, т.е. не должно быть добавленного дополнительно интервала ни сверху, ни с низу от абзаца. Текст должен быть выровнен как по левому, так и по правому краю.

Текст аннотации дипломной работы (Times New Roman, размер 12, отступ 1,25) должен содержать 5 абзацев.

1й абзац отражает научную область или направление науки (чаще всего материаловедения); актуальность работы; место представляемого в Вашей работе исследования среди исследований ведущихся в мире; нерешенную до сих другими и Вами задачу, без решения которой человечество или его некоторая часть, или отрасль товарного производства, образования и т.п. (указать какая) просто не смогут далее существовать. Необходимо также отразить область возможного применения разрабатываемых материалов или подчеркнуть незыблемую фундаментальность работы, если применение не очевидно (есть на вашем курсе такая работа). В общем и целом, 1й абзац – это подготовка ко 2му абзацу, в котором должна быть сформулирована обоснованная в 1м абзаце цель, а также задачи работы.

В 3м абзаце должны быть представлены средства достижения цели: подходы методики, реакции.

В 4 абзацы – важнейшие результаты

В 5 абзаце – выводы или вывод, который провозглашает тот факт, что поставленная цель достигнута. Если в результате работы Вы достигли какой-то другой цели – измените цель во 2м абзаце.

Количество абзацев может быть увеличено, если освещение состояния вопроса (актуальность, нерешенная задача) этого потребует или если описание результатов потребует смыслового разделения.

Аннотация дипломной работы должна занимать 1 или 2 полных страницы вместе со списком нажитых за время обучения публикаций и иллюстрацией.

3. Требования к отзыву научного руководителя

В отзыве научного руководителя должны быть отражены следующие показатели профессиональной подготовки выпускника:

- 1) умение формулировать и ставить задачи своей деятельности при выполнении квалификационной работы, собирать и анализировать литературу;
- 2) умение эффективно использовать экспериментальные методы и аппаратуру, необходимые для выполнения работы;
- 3) владение современными методами анализа и интерпретации полученной научной информации;
- 4) умение формулировать объективные выводы и рекомендации по итогам проведенной работы.

В отзыве руководитель должен отметить достоинства и недостатки студента, главным образом характеризуя его отношение к выполнению работы, а также обязательно указать оценку, которой он оценивает работу студента и приобретенные знания и практические навыки.

4. Пример оформления отзыва руководителя

ОТЗЫВ

Научного руководителя студента 4 курса ФНМ МГУ

Петрова Петра Петровича,

выполнявшей квалификационную работу на соискание степени бакалавра по направлению 020300 - «химия, физика и механика материалов» на тему:

«Материал, который изменит будущее мира»

...

Считаю, что выполненная квалификационная работа заслуживает отличной оценки, а студент Петров Петр Петрович - присвоения степени бакалавра.

Степень, должность

кафедра неорганической химии Химического

факультета

МГУ им. М. В. Ломоносова, доцент

Иванов И.И.

18 июня 2011 г.

5. Требования к отзыву рецензента

Рецензирование квалификационной работы может осуществляться специалистами в данной области (за исключением сотрудников той же лаборатории, в которой выполнялась дипломная работа), имеющими степень кандидата или доктора наук.

В отзыве рецензента квалификационной работы должно быть отражено:

- 1) актуальность тематики работы;
- 2) степень информативности обзора литературы и его соответствие теме работы;
- 3) соответствие поставленной задаче используемых экспериментальных и расчетных методов;
- 4) использование в работе знаний по общим фундаментальным и специальным дисциплинам;
- 5) четкость и последовательность изложения материала;
- 6) качество и полнота обсуждения полученных результатов;
- 7) обоснованность выводов;
- 8) оригинальность и новизна полученных результатов;
- 9) качество оформления работы.

В заключение рецензент должен отметить достоинства и недостатки работы, сделать критические замечания по существу работы и рекомендовать общую оценку работы.

6. Образец согласия рецензента

Секретарю ГАК ФНМ МГУ

Я, Иванов Иван Иванович, согласен быть рецензентом работы на тему «Материал, который изменит будущее мира» студента 4 курса ФНМ МГУ Петрова Петра Петровича и сообщить свое мнение о работе в письменном отзыве и устном сообщении на защите квалификационной работы в период 18-20 июня 2011.

Д.х.н., профессор

(звание, должность)

Лаборатория Перспективных материалов

(место работы)

Ведущего института России (полное название и сокращенное название)

РФ, 123456, г.Москва,

Ул. Необыкновенная, дом 5

Иванов Иван Иванович

+7(987)6543210

+7(495)9390000

Ivanov1865@yandex.ru

ivanovii@lpm.vir.ru

16 мая 2011 года

7. Процедура проведения защит квалификационных работ студентами ФНМ

1. Слово **ПРЕДСЕДАТЕЛЮ** – зачитывает ФИО студента, название работы, ФИО руководителя и рецензента, в какой лаборатории (институте) выполнена работа.
2. Слово **секретарю** – продолжительность выполнения работы, публикации.
3. **ДОКЛАД СТУДЕНТА** – не более 10 минут.
4. **ВОПРОСЫ** – не более 10 минут.
5. Слово **РЕЦЕНЗЕНТА** – не более 5 минут.
6. **ОТВЕТЫ** студента на замечания рецензента.
7. Отзыв **РУКОВОДИТЕЛЯ** – не более 5 мин. В своем устном отзыве руководитель должен оценить только студента, его квалификацию, теоретические знания и практические навыки, объем проделанной работы. Руководителю следует воздержаться от высказываний о важности и актуальности научного направления, в рамках которого выполнена дипломная работа.
8. **ВЫСТУПЛЕНИЯ** присутствующих.
9. **ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЕ СЛОВО ДИПЛОМНИКА.**

8. Процедура оценки квалификационных работ

После завершения всех защит текущего дня проводится оценка квалификационных работ, которая состоит из следующих этапов:

- члены ГАК проводят общее обсуждение, на котором не присутствуют научные руководители и рецензенты оцениваемых квалификационных работ;
- присутствующим членам ГАК выдаются бюллетени для тайного голосования;
- проводится процедура тайного голосования с последующим подсчетом баллов секретарем ГАК и его помощником;
- председатель ГАК или его заместитель объявляет результаты оценки квалификационных работ.

ГРАФИК ПРОВЕДЕНИЯ ЗАЩИТ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ 2015 г.

08 июня 2015, понедельник

11.00 – 11.05. Вступительное слово председателя ГАК, который объявляет о начале защит бакалаврских дипломных работ, знакомит с процедурой защит дипломных работ, обращает внимание присутствующих на необходимость строгого соблюдения процедуры проведения как самих защит, так и оценки дипломников.

11.05 – 12.35 Защиты дипломных работ

12.35 – 13.05 Перерыв (чаепитие членов ГАК, студентов)

13.05 – 14.05 Защиты дипломных работ

14.05 – 14.35 Обсуждение работ и голосование

14.35 – 15.05 Объявление результатов

09 июня 2015, вторник

11.00 – 12.30 Защиты дипломных работ

12.30 – 13.00 Перерыв (чаепитие членов ГАК, студентов)

13.00 – 14.00 Защиты дипломных работ

14.00 – 14.30 Обсуждение работ и голосование

14.30 – 15.00 Объявление результатов

10 июня 2015, среда

11.00 – 12.30 Защиты дипломных работ

12.30 – 13.00 Перерыв (чаепитие членов ГАК, студентов)

13.00 – 14.00 Защиты дипломных работ

14.00 – 14.30 Обсуждение работ и голосование

14.30 – 15.00 Объявление результатов

11 июня 2015, четверг

11.00 – 12.30 Защиты дипломных работ

12.30 – 13.00 Перерыв (чаепитие членов ГАК, студентов)

13.00 – 14.00 Защиты дипломных работ

14.00 – 14.30 Обсуждение работ и голосование

14.30 – 15.00 Объявление результатов

15.00 – 15.30 Заключительное слово председателя ГАК и представителей администрации ФНМ.

**СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ АТТЕСТАЦИОННОЙ КОМИССИИ
ПО НАПРАВЛЕНИЮ 020300 –
«ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ»
(КВАЛИФИКАЦИЯ – БАКАЛАВР МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ) в 2015 году**

1	Гехман Александр Ефимович – председатель	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ИОНХ РАН
2	Баринов Сергей Миронович	чл.-корр. РАН, доктор техн. наук, профессор, ИМЕТ РАН
3	Солнцев Константин Александрович	академик РАН, доктор хим. наук, профессор, и.о. декана ФНМ МГУ
4	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, ФНМ МГУ
5	Мелихов Игорь Витальевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
6	Гудилин Евгений Алексеевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ
7	Тананаев Иван Гундарович	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ЗАО Наука и инновации ГК Росатом
8	Лукашин Алексей Викторович	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ
9	Левашов Евгений Александрович	академик РАН, доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой, МИСИС
10	Кауль Андрей Рафаилович	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
11	Скипетров Евгений Павлович	доктор физ.-мат. наук, профессор, физический ф-т МГУ
12	Чурагулов Булат Рахметович	доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ
13	Колмаков Алексей Георгиевич	доктор техн. наук, зам. директора ИМЕТ РАН по научной работе
14	Кецко Валерий Александрович	доктор хим. наук, заведующий ЦКП ИОНХ РАН
15	Лисичкин Георгий Васильевич	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
16	Кнотько Александр Валерьевич	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
17	Иванов Владимир Константинович	доктор хим. наук, зам. директора по науке, ИОНХ РАН
18	Успенская Ирина Александровна	доктор хим. наук, профессор и зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
19	Шляхтин Олег Александрович	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
20	Климонский Сергей Олегович	канд. физ.-мат. наук, доцент, ФНМ МГУ
21	Мальков Михаил Аркадьевич	канд. техн. наук, доцент, директор ООО "Мэйертон Инжиниринг"
22	Путляев Валерий Иванович	канд. хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
23	Брылев Олег Александрович	канд. хим. наук, доцент, ФНМ МГУ
24	Гаршев Алексей Викторович	канд. хим. наук, доцент, ФНМ МГУ
25	Филиппов Ярослав Юрьевич	канд. хим. наук, преподаватель, Институт механики МГУ
26	Сафронова Татьяна Викторовна - секретарь	канд. техн. наук, доцент, с.н.с., химический ф-т МГУ

Расписание защит 08 июня 2015 г

№	студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Попов Кирилл Вячеславович	Квантово-химическое исследование электронных свойств геодезических полиаренов	МГУ, химический факультет, кафедра физической химии, лаборатория термохимии	д.ф.-м.н., в.н.с. Илья Нафтольевич Иоффе	к.х.н., доц. Ермилов Александр Юрьевич, МГУ, химический факультет, кафедра физической химии, лаборатория строения и квантовой механики молекул
2	Воейков Роман Владиславович	Синтез и исследование полимерных наноконтейнеров на основе полиэтиленгликоль-б-полиметакриловой кислоты в качестве системы доставки лекарств	МГУ, химический факультет, кафедра химической энзимологии, лаборатория химического дизайна бионаноматериалов	к.х.н., с.н.с. Нуколова Наталья Владимировна; д.х.н., проф., Клячко Наталья Львовна	к.б.н., н.с. Корчагина Анна Александровна, ФГБУ ФМ Исследовательский Центр психиатрии и наркологии имени В.П. Сербского Минздрава РФ
3	Скориков Александр Сергеевич	Синтез магнитных наночастиц оксида железа, загруженных противоопухолевым препаратом доксорубицином, и изучение их взаимодействия с живыми клетками	ГБОУ ВПО РНИМУ им. Н.И.Пирогова, Кафедра медицинских нанобиотехнологий	к.х.н. асс., н.с. Абакумов Максим Артемович; асп. 2 г.о. Семкина Алевтина Сергеевна	д.х.н., проф. Наталья Львовна Клячко, МГУ, химический факультет, кафедра химической энзимологии, лаборатория химического дизайна бионаноматериалов
4	Барулин Александр Владимирович	Регуляция каталитической активности химотрипсина, связанного с функционализированными наночастицами магнетит-золото	МГУ, химический факультет, кафедра химической энзимологии, лаборатория химического дизайна бионаноматериалов	д.х.н., проф. Клячко Наталья Львовна; маг. Ефремова Мария Владимировна	к.х.н., н.с. Абакумов Максим Артемович, ГБОУ ВПО РНИМУ им Н.И. Пирогова Минздрава России, Отдел и кафедра медицинских нанобиотехнологий
5	Гришко Алексей Юрьевич	Влияние вспомогательных ионов на люминесцентные свойства гетерометаллических терефталатов состава $(Eu_xM_{1-x})_2(phen)_3(H_2O)_4$ ($M = Y, Gd, Tb, Ga$)	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория химии координационных соединений	к.х.н., докторант Уточникова Валентина Владимировна	д.х.н., проф. Нечаев Михаил Сергеевич, МГУ, химический факультет, кафедра органической химии

Расписание защит 09 июня 2015 г

№	студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Гордеева Алиса Сергеевна	Термодинамические свойства азотнокислых растворов нитрата самария	МГУ, химический факультет, кафедра физической химии, лаборатория химической термодинамики	д.х.н., проф. Успенская Ирина Александровна асп. 2 г.о. Дзубан Александр Владимирович	к.х.н., доц. Тифлова Людмила Александровна, МГУ, химический факультет, кафедра физической химии, лаборатория термохимии
2	Лелюк Дарья Петровна	Химическое газофазное осаждение длинномерных биаксиально-текстурированных пленок диоксида ванадия - материала с переходом диэлектрик-металл	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория химии координационных соединений	к.х.н., н.с. Макаревич Артем Михайлович; асп. 2 г.о. Чепиков Всеволод Николаевич	к.х.н., с.н.с. Досовицкий Георгий Алексеевич, ФГУП ИРЕА, лаборатория неорганических технологий
3	Солдатенко Алексей Валерьевич	Химическое осаждение из паровой фазы, структура и свойства тонкопленочных гетероструктур на основе высокотемпературных сверхпроводников REBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория химии координационных соединений	д.х.н., проф. Кауль Андрей Рафаилович, м.н.с. Щукин Александр Евгеньевич	к.х.н., вед. исследователь Калитка Владислав Сергеевич, ООО «СуперОкс-Инновации»
4	Казакова Гиляна Константиновна	Композиционные материалы в системе Ca ₃ (PO ₄) ₂ -Mg ₂ P ₂ O ₇ на основе синтетических порошков гидратированных фосфатов кальция и магния	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения	к.т.н., с.н.с. Сафронова Татьяна Викторовна	к.т.н., доц. Варганян Мария Александровна, РХТУ имени Д.И. Менделеева, Факультет ТНВ и ВМ, кафедра химической технологии керамики и огнеупоров
5	Воробьев Артем Андреевич	Мессбауэровское исследование ферритов InFeO ₃ и ScFeO ₃ со структурой типа корунда	МГУ, химический факультет, кафедра радиохимии, лаборатория ядерно-химического материаловедения	к.х.н., доц. Соболев Алексей Валерьевич	к.х.н., с.н.с., МГУ, химический факультет, кафедра физической химии. Савилов Сергей Вячеславович

Расписание защит 10 июня 2015 г

№	Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Кочетков Иван Романович	Новые сенсорные материалы на основе полианилина для регистрации аффинных взаимодействий	МГУ, химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория электрохимических методов	д.х.н., проф. Карякин Аркадий Аркадьевич	к.х.н., с.н.с., Пышкина Ольга Александровна, МГУ, химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений
2	Горбачев Анатолий Валерьевич	Получение новых слоистых оксогалогенидов висмута со структурой, производной от BiMeVO_x	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория направленного неорганического синтеза	к.х.н., доц. Чаркин Дмитрий Олегович	к.х.н., доц. Истомин Сергей Яковлевич, МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганической кристаллохимии
3	Скорупский Григорий Алексеевич	Электродные материалы для натрий-ионных аккумуляторов на основе оксидных и оксоанионных соединений железа и титана	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии лаборатория неорганической кристаллохимии	к.х.н., с.н.с. Дрожжин Олег Андреевич	к.х.н., н.с. Никитина Виктория Андреевна, МГУ, химический факультет, кафедра электрохимии
4	Лазарева Елизавета Петровна	Синтез и оптические свойства квазидвумерных гетероструктур на основе наночастиц CdTe	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов	к.х.н., доцент, Васильев Роман Борисович; асп.2 г.о. Соколикова Мария Сергеевна	к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич, МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения
5	Соколова Елена Юрьевна	Тонкие пленки люминесцирующих ароматических карбоксилатов лантанидов для органических светоизлучающих диодов	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория химии координационных соединений	к.х.н., докторант Уточникова Валентина Владимировна, маг. Калякина Алена Сергеевна	к.х.н., н.с. Белоусов Юрий Александрович, МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов

Расписание защит 11 июня 2015 г

№	Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Белич Николай Андреевич	Синтез и исследование композитных материалов на основе органо-неорганических перовскитоподобных соединений $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ и пленок диоксида титана	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н. Григорьева Анастасия Вадимовна	к.х.н., с.н.с. Баранчиков Александр Евгеньевич ИОНХ РАН, лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
2	Орлов Николай Константинович	Резорбируемая биокерамика на основе $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_{2x(1-y)}\text{K}_{2xy}(\text{PO}_4)_2$	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., доц. Путляев Валерий Иванович; к.х.н., асс. Евдокимов Павел Владимирович	д.х.н., в.н.с. Морозов Игорь Викторович, МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория направленного неорганического синтеза
3	Клименко Алексей Алексеевич	Электрокристаллизация Pt-Rh пленок: условия получения, состав, микроструктура	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., асс. Бойцова Ольга Владимировна	к.х.н., с.н.с. Дрожжин Олег Андреевич, МГУ, химический факультет, кафедра электрохимии
4	Куратова Наталья Сергеевна	Структурные и фазовые превращения анодного оксида алюминия при высоких температурах	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич, м.н.с. Росляков Илья Владимирович	к.х.н., с.н.с. Баранчиков Александр Евгеньевич, ИОНХ РАН, лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья,
5	Фалалеев Николай Сергеевич	Атомная и электронная структура одностенных углеродных нанотрубок модифицированных внедрением галогенидов 4d-металлов.	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., доцент, Елисеев Андрей Анатольевич	к. ф.-м. н. Кумсков Андрей Сергеевич, Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН, лаборатория электронной микроскопии

Квантовохимическое исследование электронных свойств геодезических полиаренов

Попов К.В.

Руководитель: д.ф.-м.н., в.н.с. Иоффе И.Н.

Большой интерес с точки зрения применения в разработке электронных устройств привлекают полисопряженные органические соединения. Так, производные фуллеренов широко используются в качестве электроноакцепторных составляющих в опытных фотовольтаических устройствах. Их эффективность связана с тем, что пирамидализация sp^2 -атомов углерода вызывает понижение уровня высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) и потому повышает сродство к электрону по сравнению с плоской сопряженной системой. В связи с этим, интересным классом систем для исследования влияния пирамидализации на электронные свойства являются геодезические полиарены.

Геодезическими полиаренами называются полиароматические углеводородные молекулы, включающие циклы, отличные от шестичленных. Кривизна, привносимая этими структурными элементами, позволяет говорить, что геодезические полиарены занимают промежуточное положение между замкнутыми углеродными структурами (фуллеренами и нанотрубками) с одной стороны и плоскими полиароматическими соединениями и графеном с другой.

В настоящее время большая часть работ, посвященных геодезическим полиаренам, посвящена разработке методов их синтеза. Целью данной работы является квантово-химическое исследование электронных свойств геодезических полиаренов и, в частности, систематическое исследование влияния особенностей формы этих молекул и топологии их π -системы на акцепторные характеристики. В конечном итоге, это позволит предложить наиболее перспективные типы таких соединений с точки зрения возможных применений в фотовольтаике.

Достаточно крупные размеры рассматриваемых систем определяют выбор метода функционала плотности в качестве наиболее эффективного средства их теоретического исследования. Для выбора наиболее подходящего для исследуемых соединений варианта обменно-корреляционного функционала была произведена калибровка методики расчета по доступным экспериментальным данным для некоторых простых полиаренов, а также фуллеренов. Для расчётов нами широко используется обменно-корреляционный функционал Пердью-Бёрка-Эрнзерхофа (функционал PBE), один из наименее эмпирических в своем классе, позволяющий осуществлять быстрые расчеты крупных систем с использованием техники разложения электронной плотности во вспомогательном базисе (т.н. «разложение единицы»). На основе данных более аккуратных вариантов метода функционала плотности можно определить эмпирические поправки к результатам, получаемым с функционалом PBE, что позволило продолжить использование последнего и тем самым сократить временные затраты.

Для семейств периодических пирамидализованных структур было проведено рассмотрение зонной структуры π -системы с помощью простого метода Хюккеля. Эти сведения позволяют оценить ключевые электронные свойства и устойчивость как для самих периодических структур, так и для их фрагментов конечного размера, что позволяет предсказывать наиболее перспективные семейства геодезических молекул. Результаты оценок согласуются с расчётами для дискретных молекул по теории функционала плотности, что позволяет использовать хюккелевскую модель для быстрого выявления потенциально интересных семейств геодезических полиаренов.

С использованием функционала PBE рассчитаны электронные свойства для нескольких модельных семейств лентоподобных геодезических полиаренов с регулярным

мотивом расположения пятичленных циклов. Кроме того, исследованы конформационные аспекты их строения. Получены сведения об особенностях акцепторных свойств и кинетической устойчивости в зависимости от длины ленты и взаиморасположения пятичленных циклов. Высокие значения сродства к электрону для некоторых исследованных молекул, вкуче с простотой их структуры, позволяют предположить перспективность их использования в качестве акцептного материала в фотовольтаических элементах.

Публикации студента:

<http://istina.msu.ru/profile/popkir>

1. Попов К. В., Левин И., Казн Д. Двухстадийное нанесение тонких пленок органических галогенидов свинца// **Материалы XIII конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы»**, [Электронный ресурс], Звенигород: 2014, С. 128, http://www.nanometer.ru/2014/12/13/konferencia_445928.html
2. Kirill Popov. Band gap engineering of hybrid organic-inorganic lead halide perovskites// **The Kupcinet-Getz International Science School for Undergraduate Students Summer 2014 Book of Abstracts**, [Электронный ресурс], Израиль, Реховот: Feinberg Graduate School, 2014, С. 27, http://istina.msu.ru/media/publications/article/211/a8f/8643290/kupcinet-Getz_Booklet_2014.pdf

Синтез и исследование полимерных наноконтейнеров на основе ПЭГ-б-ПМАК в качестве системы доставки лекарств

Воейков Р.В.

Руководители: д.х.н., проф. Клячко Н.Л.; к.х.н., с.н.с. Нуколова Н.В.

Селективная доставка лекарств в организме исследуется многими научными коллективами по всему миру. Одними из многообещающих материалов в этой области являются полимерные наноконтейнеры – мягкие наночастицы, состоящие из гидрофильных или амфифильных полимерных цепей. Наноконтейнеры обладают рядом преимуществ: высокая ёмкость загрузки, стабильность и чувствительность к изменениям окружающей среды (рН, ионная сила и температура). Также могут быть использованы биodeградируемые наноконтейнеры, которые разлагаются и высвобождают лекарственные препараты в ответ на изменение в окружающей среде. Этот подход может рассматриваться как один из методов селективной доставки лекарственных препаратов.

Целью данной работы является синтез полимерных наноконтейнеров с использованием биodeградируемых и стабильных сшивок, а также изучение процессов введения и высвобождения противоопухолевых препаратов, таких как доксорубицин и диоксидэт.

Наноконтейнеры были синтезированы на основе полиэтиленгликоль-б-полиметакриловой кислоты (ПЭГ-б-ПМАК). Синтез состоял из следующих этапов: 1) формирование полиэлектролитных комплексов полимера с противоионами кальция (Ca^{2+}); 2) введение ковалентных сшивок в ядро сформированных наночастиц (этилендиамин, а в случае биodeградируемых наночастиц цистамин); 3) удаление ионов Ca^{2+} из наночастиц путем хелатирования с ЭДТА и тщательного диализа. Загрузку лекарственного препарата в наноконтейнеры осуществляли смешиванием водных растворов веществ при различных мольных соотношениях и рН среды (25°C, 10 ч). Полученные загруженные наноконтейнеры очищали от свободного лекарства путем центрифугирования на фильтрах (поры мембраны 30 кДа). Концентрацию загруженного препарата определили путём

спектрофотометрического анализа. Кинетика высвобождения доксорубина и диоксидэтан из наноконтейнеров изучалась при pH 7.4 и 5.4. Для определения размера и ζ -потенциала наночастиц был использован метод динамического светорассеяния. Также была оценена цитотоксичность препаратов с помощью МТТ теста на определение доли выживших клеток глиомы С6 после их инкубации с полученными образцами: свободные и загруженные лекарством наноконтейнеры, а также свободные лекарственные препараты.

В результате проделанной работы были получены стабильные отрицательно заряженные наночастицы. Было установлено, что размер и ζ -потенциал наноконтейнеров не зависит от использованных сшивок (цистамин, этилендиамин) и изменяется после их загрузки лекарством. Оценена ёмкость и эффективность загрузки лекарством полученных наноконтейнеров. Установлено, что оптимальным значением для достижения наилучших характеристик (ёмкость загрузки лекарством - 45% по массе) является pH = 6,5 – 7. Известно, что ковалентные сшивки на основе цистамин разрушаются при добавлении восстанавливающего агента, глутатиона, в концентрации 1 – 10 ммоль, что соответствует концентрации глутатиона в клетках. Найдено, что после добавления глутатиона к биodeградируемым наноконтейнерам высвобождение лекарства происходит гораздо более эффективно, чем при отсутствии восстанавливающих агентов. Помимо этого был изучен процесс высвобождения лекарств при разном pH среды. Определено, что в более кислой среде (pH 5,5) высвобождение также протекает быстрее. При сравнении цитотоксичности было установлено, что цитотоксичность свободных лекарственных препаратов (доксорубин и диоксидэт) уменьшается при их загрузке в наноконтейнеры. При этом загруженные биodeградируемые наноконтейнеры обладают большей токсичностью, чем загруженные небiodeградируемые наноконтейнеры.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы: взаимодействие лекарственного препарата с наноконтейнером предположительно имеет электростатическую природу; наилучшие параметры загрузки лекарственных препаратов достигаются при оптимальном соотношении депротонированных карбоксильных групп наноконтейнера и протонированных аминогрупп лекарств; высвобождение лекарств из наноконтейнеров проходит более эффективно при пониженном pH среды; высвобождение препарата из биodeградируемых наноконтейнеров главным образом зависит от присутствия глутатиона; повышение цитотоксичности биodeградируемых наноконтейнеров предположительно связано с разрушением контейнера при его попадании в клетки, где уровень содержания глутатиона повышен.

Публикации студента

<http://istina.msu.ru/profile/Voeikov.Roman/>:

1. Воейков Р. В., Нуколова Н. В. *Синтез и изучение процесса введения лекарства в полимерные наноконтейнеры* // **Шестая всероссийская Каргинская конференция «Полимеры — 2014»**, Сборник тезисов стендовых докладов, Москва 27 – 31 января 2014 г., С. 478, <http://kargin.msu.ru/files/vol2p1-2014.pdf>
2. Воейков Р. В., Нуколова Н. В., Алексашкин А. Д., Абакумова Т. О., Чехонин В. П., Кабанов А. В. *Синтез и загрузка наногелей противоопухолевыми препаратами и изучение их физико-химических свойств* // **XXI Международная молодежная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014» Москва 7 апреля 2014 г., [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014, С. 8: http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_30_2748.htm
3. Воейков Р. В., Нуколова Н. В., Алексашкин А. Д., Абакумова Т. О., Чехонин В. П. *ANTICANCER DRUG LOADED NANOGELS: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION* // **XV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2014»**, Московская область, Звенигород 22 – 26 сентября, список тезисов, С. 324: <http://htoos.mihth.ru/images/nht2014.pdf>

4. Воейков Р. В., Нуколова Н. В. *Synthesis and analysis of biodegradable nanogels* // **6-я Международная конференция Нанокон 2014**, Чехия, Брно 5 – 7 ноября, [Электронный ресурс], список тезисов, С. 327: <http://nanocon2014.tanger.cz/en/view-list-of-papers/3464-synthesis-and-analysis-of-biodegradable-nanogels/>
5. Воейков Р. В., Нуколова Н. В., Абакумова Т. О., Чехонин В. П., Кабанов А. В. *Синтез и анализ наногелей на основе полиэтиленгликоль-б-полиметакриловой кислоты*// **X Международная (XIX Всероссийская) Пироговская научная медицинская конференция студентов и молодых ученых**, «ВЕСТНИК РГМУ» Материалы X Международной (XIX Всероссийской) Пироговской научной медицинской конференции студентов и молодых ученых, Москва, 19 марта 2015 г., С. 457, http://vk.com/doc640588_385498710?hash=325e46b5b92ae0ab3f&dl=d707775b3c690d9604
6. Воейков Р. В., Нуколова Н. В., Абакумова Т. О., Чехонин В. П., Кабанов А. В. *POLYMERIC NANOGELS AS SYSTEMS FOR DRUG DELIVERING* // **IX Международная конференция молодых ученых по химии "Менделеев-2015"**, Сборник тезисов, Санкт-Петербург 7 - 10 апреля 2015 г., С. 325, http://mendeleev.spbu.ru/Book%20of%20abstracts_Mendeleev_2015_full.pdf
7. Воейков Р. В. *Синтез и исследование полимерных наноконтейнеров на основе ПЭГ-б-ПМАК в качестве системы доставки лекарств* // **XXII Международная молодежная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015» Москва 13 - 17 апреля 2015 г., [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015, С. 10 http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7119.htm

Синтез магнитных наночастиц оксида железа, загруженных противоопухолевым препаратом доксорубицином, и изучение их взаимодействия с живыми клетками

Скориков А.С.

Руководители: к.х.н., асс. Абакумов М.А., асп. 2 г.о. Семкина А.С.

На сегодняшний день, злокачественное опухолеобразование является одним из наиболее широко распространённых и трудноизлечимых заболеваний, что делает проблему его терапии задачей первостепенной важности для современной науки. Важнейшим методом борьбы с раковыми образованиями является химиотерапия, одним из основных недостатков которой являются серьезные побочные эффекты, возникающие из-за поражения здоровой ткани противоопухолевыми препаратами. Возможным решением данной проблемы может стать использование систем направленной доставки лекарства, таких как липосомы, магнитные наночастицы (МНЧ), полимерные наноконтейнеры и другие. Среди вышперечисленных, МНЧ представляют особый интерес из-за возможности их применения в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ), что открывает возможности для одновременной терапии и визуализации раковых опухолей. К сожалению, использование таких систем ограничено низкой биосовместимостью частиц, представленных в настоящее время на рынке.

Целью данной работы является получение нетоксичных магнитных наночастиц, загруженных противоопухолевым препаратом доксорубицином и исследование воздействия данной системы на живые клетки.

Магнитные наночастицы Fe_3O_4 были получены термическим разложением ацетилацетоната железа (III). Покрытие частиц бычьим сывороточным альбумином (БСА) осуществлялось путем его адсорбции на поверхности частиц с последующей

стабилизацией покрытия глутаровым альдегидом. Исследование морфологии проводилось с помощью просвечивающей электронной микроскопии с параллельным элементным анализом методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Частицы были фракционированы с помощью гель-хроматографии на носителе Sepharose CL-6B. Гидродинамический диаметр и ζ -потенциал были определены с помощью метода динамического светорассеяния. Покрытие полиэтиленгликолем (ПЭГ) осуществлялось при помощи карбодиимидной активации. Токсичность частиц определялась методом МТТ на клетках эмбриональных фибробластов человека HF, клетках глиобластомы человека U251 и глиомы крысы С6. Загрузка доксорубицина осуществлялась в фосфатно-солевом буфере при 25°C. Концентрация доксорубицина в растворе измерялась методом спектрофотометрии. Конъюгация с антителами к фактору роста эндотелия сосудов проводилась в фосфатно-солевом буфере в условиях карбодиимидной активации, конъюгаты выделялись с помощью гель-хроматографии. Взаимодействие полученных частиц с клеткам глиомы С6 крысы исследовалось с помощью флуоресцентной конфокальной микроскопии, в качестве метки для частиц использовался флуоресцеин.

В результате проделанной работы получены МНЧ Fe_3O_4 , стабилизированные покрытием БСА. Выделены фракции частиц со средними гидродинамическими диаметрами 85 нм (фракция I) и 36 нм (фракция II). Было установлено, что частицы имеют структуру типа ядро-оболочка. МРТ-эксперименты показали высокую T2-релаксивность частиц ($271 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ для фракции I, $171 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ для фракции II). Для обеспечения биосовместимости МНЧ проводили конъюгацию белковой оболочки МНЧ с молекулами ПЭГ. Было показано, что МНЧ, покрытые оболочкой из ПЭГ и БСА, оказались менее токсичными по сравнению с МНЧ, покрытыми только молекулами БСА. Система была эффективно загружена доксорубицином (емкость загрузки составила 8% по массе). Было показано, что препарат при низких значениях pH препарат высвобождается эффективнее. Это может способствовать повышенной направленности доставки, так как pH среды в опухолях снижен вследствие ацидоза. Частицы были векторизованы в результате конъюгации с антителами к фактору роста эндотелия сосудов, экспрессия которого повышена в опухолевых клетках. Активность полученных конъюгатов была подтверждена методом иммуноферментного анализа. Методом конфокальной микроскопии было доказано, что полученные МНЧ способны проникать в клетки глиомы С6, при этом было обнаружено накопление наночастиц в лизосомах клеток. Данные микроскопии также свидетельствуют о проникновении доксорубицина, связанного с МНЧ, в ядра клеток.

Таким образом, были получены и охарактеризованы биосовместимые МНЧ. Они были эффективно загружены доксорубицином. Было показано pH-зависимое высвобождение препарата из полученной системы. Полученная система была векторизована в результате конъюгации с антителами к фактору роста эндотелия сосудов. С помощью конфокальной микроскопии было показано, что частицы способны проникать в целевые клетки, доксорубицин при этом накапливается в ядрах.

Публикации студента:

<http://istina.msu.ru/profile/skorikov/>

1. Скориков А.С., Семкина А.С., Абакумов М.А., Гриненко Н.П., Нуколова Н.В., Кабанов А.В., Чехонин В.П. *Синтез биосовместимых магнитных наночастиц оксида железа различного размера, и сравнение их эффективности в МРТ-визуализации опухолей* // **Вестник РГМУ. Периодическое медицинское издание.** – М.: ГБОУ ВПО РНИМУ им. Н.И. Пирогова Минздрава России. – 2015, № 2. С. 459.
2. Скориков А.С., Семкина А.С., Габашвили А.Н., Мельников П.А. *Синтез магнитных наночастиц оксида железа, загруженных доксорубицином, и изучение их взаимодействия с живыми клетками* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015»**,

[Электронный ресурс] - М.: МАКС Пресс, 2015, Секция Химия, Подсекция «Химия живых систем, нанобиоматериалы и нанобиотехнологии», С. 48,
[http://lomonosov-
msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/7119/uid39275_4b46a8211f5e10acdfaa66b15becfa0
a8047cdfc.doc](http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/7119/uid39275_4b46a8211f5e10acdfaa66b15becfa0a8047cdfc.doc)

Регуляция каталитической активности химотрипсина, связанного с функционализированными наночастицами магнетит-золото

Барулин А.В.

Руководители: д.х.н., проф. Клячко Н.Л., маг. Ефремова М.В.

В последнее десятилетие магнитные наночастицы Fe_3O_4 получили широкое применение в биомедицинских исследованиях, например, для увеличения контрастности изображения в магнитно-резонансной томографии, иммуноанализе и селективном отборе клеток с применением магнитной сепарации. Магнитные наночастицы могут влиять на протекание химических реакций в организме, например, если на них иммобилизованы молекулы фермента. Согласно первому механизму, при переориентации магнитных частиц, связанных друг с другом молекулой фермента, под действием магнитного поля прикрепленный к ним фермент может деформироваться (скручиваться, сжиматься, растягиваться), что будет способствовать изменению его каталитических свойств. Согласно второму механизму, молекулы фермента и его ингибитора, предварительно связанные с разными магнитными наночастицами, образуют комплекс, который связывает таким образом эти наночастицы, данный комплекс можно механически разрушить при вращении наночастиц Fe_3O_4 в магнитном поле. Магнитные наночастицы, покрытые золотой оболочкой, проявляют меньшую токсичность для организма, более стабильны и могут быть функционализированы серосодержащими органическими лигандами, которые в свою очередь выступают в роли молекул-линкеров между магнитными наночастицами и молекулами фермента.

Таким образом, целью настоящей работы является получение систем $Fe_3O_4@Au$ -химотрипсин- $Fe_3O_4@Au$ и изучение дистанционного контроля активности химотрипсина негреющим переменным магнитным полем.

В данной работе представлен синтез магнитных (Fe_3O_4) и магнитно-золотых частиц ($Fe_3O_4@Au$) со структурой “ядро-оболочка”, подтвержденной методами HRTEM / EDX. В качестве органического лиганда была использована липоевая кислота, далее она была использована для ковалентной модификации магнитных наночастиц молекулами фермента/ингибитора. В ходе работы использовали различные методы анализа: DLS, измерение ξ -потенциала, изучение магнитных свойств, TEM; EDX; спектрофотометрия *in situ* в магнитном поле (Astra-M-SP), NTA.

В ходе исследования достигнута стабильность коллоидных растворов магнитных наночастиц, и проведена характеристика наночастиц $Fe_3O_4@Au$ и $Fe_3O_4@Au$ -липоевая кислота. Получены конъюгаты НЧ-химотрипсин- и НЧ-ингибитор трипсина, оптимизированные под 1-ый или 2-ой механизм регуляции каталитической активности фермента, описанные в первом абзаце, и демонстрирующие высокий эффект магнитного поля. Под эффектом магнитного поля подразумевается величина изменения каталитической активности химотрипсина под действием магнитного поля. Изучено влияние параметров магнитного поля (частоты и индукции поля) на величину эффекта.

Таким образом получены и оптимизированы конъюгаты НЧ-фермент и НЧ-ингибитор и изучено влияние низкочастотного магнитного поля на каталитическую активность фермента как для увеличения, так и для уменьшения.

Публикации студента

<http://istina.msu.ru/profile/Aleksandr1010/>

1. Барулин А.В., Григорьева А.В., Гудилин Е.А., Якубович Е.В., Померанцева Е.А., Семенов А.В., Демишев С.В. Синтез наностержней низкоразмерного спин-пайерлсовского магнетика $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$ // **НАНОСИСТЕМЫ: физика, химия, математика**, 2013, Т. 4, № 1, С. 98–104, <http://nanojournal.ifmo.ru/wp-content/uploads/2013/02/NPCM2013-41P98.pdf>
2. Barulin A.V., Efremova M.V., Rudakovskaya P.G., Metelkina O.N., Kabanov A.V., Golovin Y.I., Majouga A.G., Klyachko N.L. *The catalytic activity regulation of enzyme – inhibitor pair immobilized on magnetite-gold nanoparticles via ultra low magnetic field application* // **6th International conference Bionanotox 2015**, Crete, Greece, 3-10 May 2015, P.42, <http://www.bionanotox.org/files/listOfPosters.pdf>
3. Barulin A.V. *The Magnetite and Magnetite-Gold Nanoparticles Functionalization by Organic Ligands* // **XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO)**, Moscow, Russia, 2014, P.174, <http://www.nano2014.org/thesis/view/3859>
4. Григорьева А.В., Прусаков В.Е., Семенов А.В., Демишев С.В., Барулин А.В., Плотников Д.А., Гудилин Е.А. Легирование германата меди и существование спин-пайерлсовского эффекта для наноразмерного магнетика.// **IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Москва, 2014, С. 46, http://smu-igic.narod.ru/CYS_IGIC_IV_Abst.pdf
5. Барулин А.В., Ефремова М.В., Клячко Н.Л., Кабанов А.В. Функционализация наночастиц магнетит и магнетит-золото органическими лигандами // **Материалы XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014. С.4, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_30_2748.htm
6. Григорьева А.В., Барулин А.В., Гильманов М.И., Семенов А.В., Демишев С.В. *Есть ли спин-пайерлс в «нано»?* // **V Всероссийская конференция по наноматериалам "НАНО 2013"**, Звенигород, 2013, С. 60-61, http://files.imetran.ru/2013/Sbornik_NANO2013.pdf
7. Барулин А.В. Синтез и изучение свойств нанокристаллического $CuGeO_3$ и твердых растворов замещения на его основе // **Материалы XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 9, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pdf
8. Барулин А.В. Синтез и изучение свойств наностержней $CuGeO_3$ // **Материалы XIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2012»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2012., С.11, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf
9. Барулин А.В. Синтез и изучение свойств низкоразмерных систем германата меди // **X конференция "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления"**, г. Троицк, 15 июня 2012, С. 6, <http://www.hppi.troitsk.ru/meetings/Workshop/work12/worksh12.htm>

Необычные люминесцентные свойства гетерометаллических терефталатов состава $(Eu_xM_{1-x})_2(tph)_3 \cdot 4H_2O$ (M = Y, Gd, Tb, Ga)

Гришко А.Ю.

Руководитель: к.х.н. Уточникова В.В.

В координационных соединениях (КС) лантанидов органический лиганд выполняет роль сенсibilизатора и облегчает возбуждение ионной люминесценции лантанидов.

Изучение люминесцентных свойств лантанидов представляет большой практический интерес, который подкреплен потребностью в дешевых и эффективных люминофорах для целого ряда задач. Частичное замещение люминесцирующих ионов (активаторов) вспомогательными ионами позволяет воздействовать на люминесцентные свойства и может приводить к изменению спектрального состава и яркости люминесценции конечных соединений. Обзор литературы позволил выявить несколько схем воздействия вспомогательных ионов на оптические свойства, роль каждой из которых зависит от особенностей электронного строения лиганда, лантанида и их упаковки в твердом теле. Это (i) исключение концентрационного тушения, (ii) усиление внутрисистемного переноса ($L(S_n) \rightarrow L(T_1)$) и (iii) перенос энергии $L \rightarrow Ln^1 \rightarrow Ln^2$. Однако в большинстве представленных в литературе работ отмеченные эффекты изучаются по отдельности, что затрудняет интерпретацию и обобщение результатов.

В настоящей работе проводится комплексное изучение воздействия вспомогательных ионов на люминесцентные свойства координационных полимеров состава $(Ln_xM_{1-x})_2(BDC)_3(H_2O)_4$ (далее Eu_xM_{1-x} , Tb_xM_{1-x} или Tb_xY_{1-x} -дегидр в случае дегидратированных $(Tb_xY_{1-x})_2(BDC)_3$; $M = Y, Gd, Lu$; $BDC^{2-} = 1,4$ -бензолдикарбоксилат) и $(Eu_xY_{1-x})_2(BDC)_3(DMF)_2(H_2O)_2$ (далее $Eu_xY_{1-x}(DMF)$; DMF = диметилформамид).

В ходе работы было показано, что перенос энергии по пути $Tb \rightarrow Eu$ очень эффективен ($\eta=93\%$ при $x=0,5$), однако использование сенсбилизационной стратегии $L \rightarrow Tb \rightarrow Eu$ в серии Eu_xTb_{1-x} не приводит к увеличению эффективности ионной люминесценции европия, поскольку основные потери энергии происходят на этапе релаксации возбужденного состояния иона Eu^{3+} .

Считается, что эффективность концентрационного тушения зависит от силы взаимодействия активаторов, которая определяется временем жизни возбужденного состояния ионов, расстояния между ними, диэлектрической постоянной среды и др. Известно, что в неорганических люминофорах проявляется концентрационное тушение, тогда как в КС при сопоставимых концентрациях активаторов оно оспаривается. В настоящей работе показано, что эффективность концентрационного тушения в основном определяется соотношением абсолютного значения концентрации активатора и времени жизни возбужденного состояния люминесцирующего иона и может быть оценена по известным из литературы работам по неорганическим люминофорам. Так, в соединениях Eu_xY_{1-x} , Eu_xGd_{1-x} , Tb_xY_{1-x} диапазоне $x = 0,025 \div 1$ абсолютные величины τ_{obs} недостаточны для того, чтобы реализовалось концентрационное тушение. Однако путем дегидратации соединений Tb_xY_{1-x} удалось увеличить время жизни возбужденного состояния 5D_4 иона Tb^{3+} с 1,28(4) мс до такой степени ($\tau_{obs} \sim 3,4$ мс при $x = 0,01$ до ~ 2 мс при $x = 1$), что в соединениях Tb_xY_{1-x} -дегидр, оно проявилось.

При анализе люминесцентных свойств серий Eu_xY_{1-x} , Eu_xGd_{1-x} была обнаружена уникальная для КС особенность – величина квантового выхода люминесценции в этих соединениях неизменна в диапазоне $x = 0,05 \div 1$ и может быть оценена как $(23 \pm 3)\%$, т.е. даже при существенном уменьшении концентрации Eu^{3+} , он остается доминирующим каналом релаксации люминофора. Эмиссия лиганда в этих соединениях пренебрежительно малоинтенсивна даже при $x(Eu) = 0,005$. Такое поведение обеспечивается: а) эффективной передачей энергии от лигандов, координированных нелюминесцирующими Y^{3+} , Gd^{3+} удаленным ионам Eu^{3+} , б) последовательным излучением нескольких квантов света каждым ионом Eu^{3+} при его малом содержании в люминофоре.

На настоящий момент не установлено, какие именно особенности серий Eu_xY_{1-x} , Eu_xGd_{1-x} обеспечивают высокую эффективность переноса энергии. Исследование возможной связи этого эффекта со специфической упаковкой терефталат-анионов в протяженные стопки, внутри которых ароматические кольца параллельны и связаны π - π -стэкингом инициировало изучение системы $Eu_xY_{1-x}(DMF)$. Разрушение π - π -стэкинга в этих соединениях не повлекло за собой появления эмиссионной полосы лиганда при

уменьшении доли Eu^{3+} до $x = 0,05$, что свидетельствует об отсутствии прямой связи между π - π -стэкингом и наблюдаемым эффектом. Возможность последовательного излучения нескольких квантов света каждым люминесцирующим ионом оказалась необходимой в исследуемых соединениях и в случае Eu^{3+} реализуется благодаря малому времени жизни его возбужденного состояния (0,44(3) мс), по сравнению с τ_{obs} лиганда (>1,8 мс). При больших временах жизни люминесцирующего иона (1,28(4) мс для $\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x}$) происходит излучательная релаксация органического лиганда.

Публикации студента:

<http://istina.msu.ru/profile/grishko/>

1. Grishko, A.Y., Utochnikova, V.V., Averin, A.A., Mironov, A.V. and Kuzmina, N.P., *Unusual Luminescence Properties of Heterometallic REE Terephthalates*// **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2015, 1660–1664. [DOI:10.1002/ejic.201403071](https://doi.org/10.1002/ejic.201403071)
2. Гришко А.Ю. *Необычные люминесцентные свойства гетерометаллических терефталатов состава $(\text{Eu}_x\text{M}_{1-x})_2(\text{tph})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}$)*// **Материалы XXV Менделеевской конференции молодых ученых**, Томск, Россия, 2015, С. 9, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TEISIS-pdf.pdf
3. Гришко А.Ю. *(Перфтор)терефталаты лантанидов: синтез и люминесцентные свойства*// **Материалы XXIV Менделеевской конференции молодых ученых**, Волгоград, 2014, С.13, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Sbornik%2024%20MK.doc
4. Гришко А.Ю., Уточникова В.В., Аверин А.А. *Влияние вспомогательных ионов на люминесцентные свойства гетерометаллических терефталатов состава $(\text{Eu}_x\text{M}_{1-x})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ($M = \text{Y}, \text{Gd}$)* // **Материалы XIII Конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии»**, 2014, С.63, http://www.nanometer.ru/2014/12/13/konferencia_445928.html
5. Гришко А.Ю. *Влияние вспомогательных ионов на люминесцентные свойства гетерометаллических терефталатов состава $\text{Eu}_{2x}\text{M}_{2(1-x)}(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ($M = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}$)* // **Материалы XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014, С. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2743/2200_48500_445670.docx
6. Гришко А.Ю. *Синтез биметаллических МОК и исследование процессов переноса энергии между ионами лантанидов*// **Материалы XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2346/48500_3be2.doc
7. Гришко А.Ю., Трусов Л.А., Усович О.В. *Висмутсодержащие стёкла, люминесцирующие в ИК-области*// **Материалы IV Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»**, [Электронный ресурс], Москва, 2012, С. 174; http://func.imetran.ru/files/abstracts_2012.pdf
8. Гришко А.Ю. *Люминесцентные свойства висмутсодержащих боратных стёкол*// **Материалы XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2012»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2012, С. 37; http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf

Термодинамические свойства азотнокислых растворов нитрата самария

Гордеева А.С.

Руководители: д.х.н., проф. Успенская И.А., асп. 2 г.о. Дзубан А.В.

В настоящее время редкоземельные элементы широко применяются во многих областях промышленности и техники. Особый интерес представляют индивидуальные РЗЭ высокой чистоты. Существующие на данный момент в России технологии и производственные мощности, однако, не могут удовлетворить всё более и более возрастающий спрос на чистые редкоземельные элементы, несмотря на большое количество сырья в стране. Во многом это связано с низкой рентабельностью технологических схем переработки, которые основаны на жидкофазной экстракции нитратов РЗЭ. Несмотря на достаточно длительное (не менее полувека) использование этой методики в промышленности, условия проведения процесса подбираются, в основном, эмпирически, а термодинамические свойства фаз в экстракционных системах, представленные в литературе, разрозненны, оценочны и внутренне не согласованы. Для оптимизации условий разделения солей РЗЭ необходимо построить термодинамическую модель многокомпонентной (от 4-х и более компонентов) водно-органической солевой системы. Выбор подходящих термодинамических моделей и оптимизация их параметров в бинарных и тройных системах с последующим переходом к системам большей размерности позволит существенно упростить этот процесс.

Целью настоящей работы являлось построение термодинамической модели жидкой фазы в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ как содержащей наиболее распространённый в исходном сырье редкоземельный элемент, относящийся к группе средних РЗЭ, – самарий.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- измерение давления пара над азотнокислыми растворами нитрата самария;
- определение состава пара;
- определение термодинамических свойств компонентов.

Активности компонентов тройной системы в данной работе определяли двумя способами: расчётно-теоретически и экспериментально. В первом случае для оценки свойств использовали методику, основанную на аддитивной схеме и выполнении правила Здановского. Во втором - измеряли давление насыщенного пара веществ методом переноса. При пропускании тока инертного газа над исследуемым раствором поток насыщается парами летучих веществ. Анализируя количества веществ, переносимых определенным объемом газа, можно рассчитать их парциальные давления. Концентрации РЗЭ и азотной кислоты в исходных растворах и конденсате определяли титриметрически, спектрофотометрически и посредством ICP-AES.

Для расчёта интегральных термодинамических функций жидкой фазы в исследуемой системе использовали разрабатываемую в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ модель eGLCM, которая позволяет описывать свойства растворов, включающих в себя как электролиты, так и органические растворители. В литературе представлены свойства и термодинамические модели бинарных водных растворов азотной кислоты и нитрата самария и полностью отсутствуют исследования трёхкомпонентной жидкой фазы. В данной работе показано, что, используя лишь бинарные параметры межчастичного взаимодействия в модели eGLCM, возможно предсказать активности воды с точностью не хуже 2%. Также установлено, что использование правила Здановского позволяет оценивать активность воды в изучаемой системе с погрешностью около 5%.

Публикации студентки:

<http://istina.msu.ru/profile/AlisaGordeeva/>

1. Гордеева А.С. Термодинамические свойства азотнокислых растворов нитрата самария// **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 14 – 17 апреля 2015 года, С. 4, 2015
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7118.htm
2. Gordeeva A.S., Pham M. Investigating Ultrafast Magnetization Dynamics via THz pump-Resonant Magnetic Scattering probe experiment with Extreme Ultraviolet Free-Electron-Laser Radiation// **reports of participants of DESY Summer Student Programme 2014**, http://www.desy.de/f/students/2014/reports/goordeva_alisa_pham_michal.pdf
3. Гордеева А.С. Структура, электрические и магнитные свойства пленок ZnO, полученных методом MOCVD на монокристаллических подложках// **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 7 – 11 апреля 2014 года, С. 30,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2737/2737.pdf
4. Гордеева А.С. Синтез каркасных структур на основе пластинчатых наночастиц SrFe₁₂O₁₉// **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 40,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pdf
5. Гордеева А.С. Синтез коллоидных растворов на основе пластинчатых наночастиц SrFe₁₂O₁₉// **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2012, С. 35,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf
6. Гордеева А.С. Создание новых пористых магнитных материалов на основе магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция// **Материалы конкурса НИР Олимпиады «Нанотехнологии – прорыв в будущее» 2012**, С. 137,
http://www.nanometer.ru/2012/04/15/internet_olimpiada_271773.html

Химическое газофазное осаждение длинномерных биаксиально-текстурированных пленок диоксида ванадия - материала с переходом диэлектрик-металл

Лелюк Д.П.

Руководители: к.х.н., н.с. Макаревич А.М.; асп. 2 г.о. Чепиков В.Н.

Диоксид ванадия при температуре 68°C проявляет резкий переход металл-полупроводник, сопровождающийся значительным изменением проводимости (до 10⁵ раз) и оптической прозрачности в ИК- и ТГц-диапазонах, что открывает перспективы его использования в микроэлектронике и оптике. Однако для практического применения необходимо синтезировать пленки VO₂ высокого качества, например, в виде эпитаксиальных покрытий на различных подложках. Металлические ленты с буферными слоями могут заменить монокристаллические подложки, так как они позволяют получать высококачественные эпитаксиальные пленки функциональных оксидов в текстурированном виде, обладают высокой гибкостью и низкой стоимостью. В качестве металлических лент с буферными слоями могут быть использованы архитектуры, широко используемые в технологии получения ВТСП-проводов второго поколения

(MgO/Hastelloy) и содержащие оксидные слои близкие по кристаллографическим параметрам к VO_2 (YSZ, Y_2O_3).

Целью данной работы является химическое осаждение длинномерных биаксиально текстурированных пленок диоксида ванадия методом MOCVD на гетероструктуры $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$ и $\text{YSZ}/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$. В соответствии с этим были поставлены следующие задачи: синтез прекурсоров оксидных пленок на основе β -дикетонатов металлов, оптимизация процесса химического осаждения оксидных буферных слоев и VO_2 , получение тонкопленочных гетероструктур $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$ и $\text{YSZ}/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$, получение на них эпитаксиальных пленок диоксида ванадия и изучение свойств полученных материалов.

В ходе работы синтезирован гексафторацетилацетонат ванадила (прекурсор пленок VO_2) по реакции $\text{VO}(\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{HfO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{VO}(\text{hfa})_2(\text{H}_2\text{O}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Химическое осаждение буферных слоев YSZ и Y_2O_3 проводилось по реакциям окислительного разложения β -дикетонатов металлов. Нанесение пленок VO_2 проводили по реакции пирогидролитического разложения гексафторацетилацетоната ванадила в инертной атмосфере. Проведены эксперименты по химическому осаждению из газовой фазы тонких пленок VO_2 на монокристаллические подложки сапфира и YSZ. Получены тонкопленочные гетероструктуры $\text{VO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$ (рис. 1) и $\text{VO}_2/\text{YSZ}/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$ с высокой степенью биаксиальной текстуры. Проведена характеристика полученных пленочных материалов совокупностью физико-химических методов анализа с целью определения их фазового состава (РФА), ориентации кристаллических зерен ($2\theta/\omega$ -, ϕ -сканирование), морфологии (СЭМ). Изучены транспортные свойства полученных пленочных материалов на основе VO_2 .

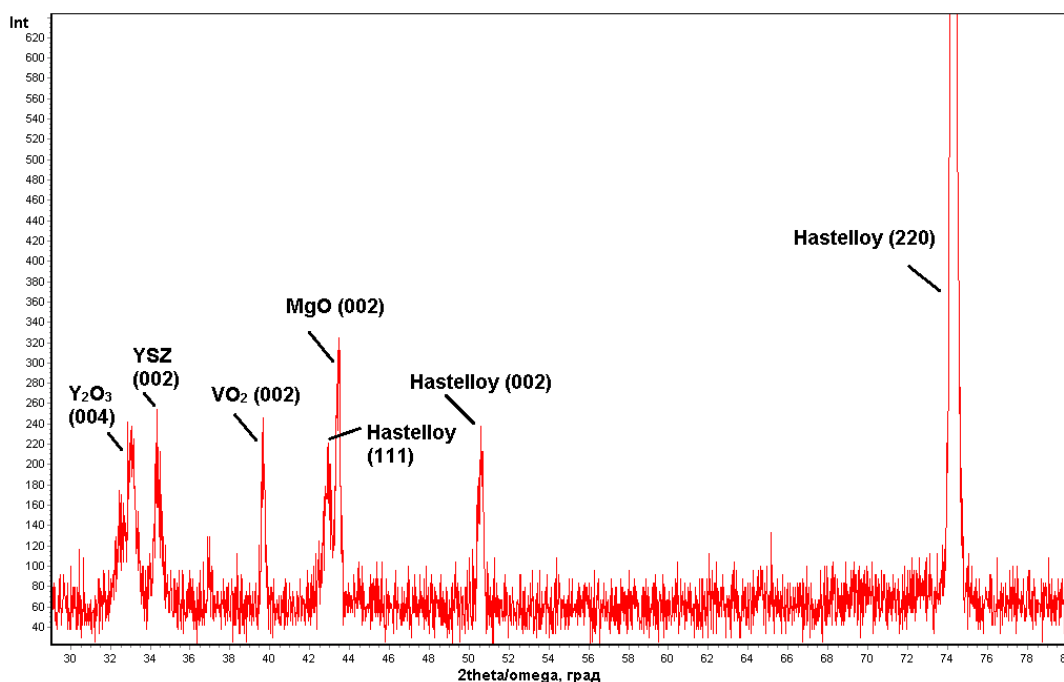


Рис. 1. Рентгенограмма пленки $\text{VO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$ на образце $1 \times 1 \text{ см}^2$.

Таким образом, в ходе работы впервые в мировой практике были получены пленки диоксида ванадия на металлических подложках с системой буферных слоев. По результатам исследований свойств пленочных материалов был сделан вывод, что нанесение на систему буферных слоев $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$ приводит к лучшим транспортным свойствам диоксида ванадия, чем в случае системы $\text{YSZ}/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$, что связано с особенностями эпитаксиального роста пленок VO_2 . Полученные пленочные материалы демонстрируют высокие характеристики перехода металл-полупроводник (изменение сопротивления составляет 10^4 Ом).

Публикации студентки:

http://istina.msu.ru/profile/lelyuk_darya@mail.ru/

1. Лелюк Д.П., *Химическое газофазное осаждение длинномерных биаксиально-текстурированных пленок диоксида ванадия - материала с переходом диэлектрик-металл*// **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015, С. 61, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
2. Лелюк Д.П., *Химическое осаждение из пара бета-дикетонатов твердого раствора ZrO_2 (Y_2O_3)*// **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014, С. 75, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_29_2737.htm
3. Лелюк Д.П., *Оптимизация условий осаждения тонких пленок YSZ в качестве буферного слоя для ВТСП-проводов 2-го поколения*// **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 106, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm
4. Лелюк Д.П., *Оптимизация условий осаждения тонких пленок YSZ в качестве буферного слоя для ВТСП-проводов 2-го поколения*// **X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов**, 2013, С. 400-401. <http://m.imetran.ru/arhiv.html>
5. Лелюк Д.П., *Оптимизация условий осаждения тонких пленок YSZ в качестве буферного слоя для ВТСП-проводов 2-го поколения*// **V Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано 2013»**, С. 182-183, 2013, <http://www.nano.imetran.ru/ncd-1-5/info.html>
6. Лелюк Д.П., *Особенности получения тонких эпитаксиальных пленок SeO_2 в качестве завершающего буферного слоя для ВТСП-проводов 2-го поколения*// **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2012, С. 77, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_30_1931.htm
7. Лелюк Д.П., *Особенности получения тонких эпитаксиальных пленок SeO_2 в качестве завершающего буферного слоя для ВТСП-проводов 2-го поколения*// **XXII Менделеевский конкурс студентов-химиков**, С. 58, 2012, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Thesis.pdf

Химическое осаждение из паровой фазы, структура и свойства тонкопленочных гетероструктур на основе высокотемпературных сверхпроводников $REBa_2Cu_3O_7$

Солдатенко А.В.

Руководители: д.х.н., проф. Кауль А.Р., м.н.с. Щукин А.Е.

На сегодняшний день одними из наиболее перспективных функциональных материалов в области электроэнергетики являются высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) второго поколения, которые представляют собой многослойные структуры, состоящие из сверхпроводящих слоев $REBCO$ и буферных слоев, осажденных на металлическую подложку. Для широкого использования данных материалов необходимы высокие значения критического тока, что достигается увеличением толщины сверхпроводящего слоя. Однако получение сверхпроводящих слоев $> 2\text{мкм}$ осложняется

появлением несверхпроводящих (100)-ориентированных зерен REBCO, а также образованием нанопор в толще пленки. Для борьбы с этими явлениями не без успеха применяют введение в пленку ВТСП прослоек Y_2O_3 . Этот подход, основанный на умышленном увеличении рассогласования параметров решетки YBCO и темплейта, позволяет увеличить критический ток за счет подавления роста зерен примесных ориентаций, однако при этом снижается сечение сверхпроводимости из-за введения несверхпроводящих слоев. В данной работе была предпринята попытка введения сверхпроводящего слоя GdBCO в структуру пленки YBCO для подавления образования (100)-ориентированных зерен в толще пленки с сохранением плотности тока.

Целью данной работы являлось получение методом MOCVD (химическое осаждение из газовой фазы металл-органических прекурсоров) пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ и гетероструктур на их основе, а также их разносторонняя аттестация, позволяющая выявить структурные, морфологические особенности и сверхпроводящие свойства.

Задачами данной работы являлись:

1) Выбор оптимальной подложки для осаждения пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$: использовались ленты на металлической основе с архитектурой $LaMnO_3(001)/MgO(100)/Y_2O_3/Al_2O_3/Hastelloy$ и монокристаллические подложки $MgO(100)$ и $SrTiO_3(001)$;

2) Оптимизация температурных условий осаждения данных пленок и выявление областей оптимальных составов в системах $Y_2O_3-BaO-CuO$ и $Gd_2O_3-BaO-CuO$;

3) Получение гетероструктур $YBa_2Cu_3O_{7-x}/GdBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Полученные образцы аттестованы рядом дифракционных методов (РФА, ϕ - и ω -сканирования), электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, сверхпроводящие характеристики определены индуктивным методом измерения магнитных свойств, откалиброванным по четырехконтактному методу. Для расчета критической плотности тока по кривой восприимчивости использовалась модель Бина.

Для пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ на металлической подложке найдена область оптимального состава и оптимальная температура осаждения. Однако, в ходе экспериментов было также установлено, что в примененных аппаратурных условиях (использовалась стационарная установка MOCVD без лентопротяжки) с увеличением времени осаждения может происходить окисление подложки, которое вызывает деградацию ее структуры и структуры осажденной пленки. По этой причине оказывается невозможным получение толстых пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с хорошей текстурой, а также многослойных гетероструктур в данных условиях.

По результатам работы был сделан вывод, что для осаждения пленок ВТСП методом MOCVD на металлических лентах необходимо использовать режим лентопротяжки или снижать температуру осаждения во избежание деградации подложки. Последующая работа выполнялась на монокристаллических подложках.

Найдены области оптимального состава пленок YBCO и GdBCO на подложках $MgO(100)$ и $SrTiO_3(001)$ и установлен характер зависимости состава от температуры осаждения. Оптимизацию температурных условий осаждения проводили по результатам РФА и критерию величины плотности тока.

По результатам ϕ - и ω -сканирования выявлено наличие острой текстуры пленок при эпитаксиальном росте на подложке $SrTiO_3(001)$. Область оптимального состава пленок лежит непосредственно вблизи соединительной прямой $RBaCuO - R_2O_3$ на треугольнике составов, показанной на рис.1.

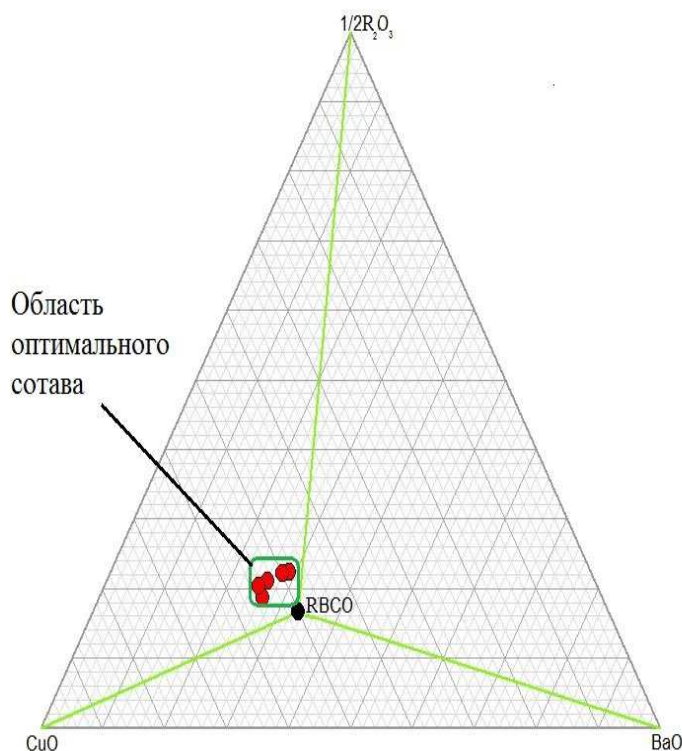


Рис. 1. Результаты рентгено-спектрального микроанализа (РСМА), нанесенные на треугольник составов.

Оптимальные температурные условия осаждения пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ на подложке $SrTiO_3(001)$ лежат в интервале $830-850^\circ C$. С учетом полученных результатов синтезированы и исследованы гетероструктуры состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}/GdBa_2Cu_3O_{7-y}/YBa_2Cu_3O_{7-x}/SrTiO_3$ суммарной толщиной более $1\mu m$.

Публикации студента:

<http://istina.msu.ru/profile/SoldatenkoAV/>

1. Солдатенко А.В. *Химическое осаждение из паровой фазы, структура и свойства тонкопленочных гетероструктур на основе высокотемпературных сверхпроводников $REBa_2Cu_3O_7$* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015, С. 90, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/6862/uid58457_aa03715fd43d896a03712589ac10f4b6d4ba2d85.doc
2. Солдатенко А.В. *Подбор оптимальных условий для газофазного осаждения слоев $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в составе ВТСП-проводов второго поколения* // **ХIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы»**, 2014, С. 139. http://www.nanometer.ru/2014/12/13/konferencia_445928.html
3. Солдатенко А.В. *Осаждение тонких пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ на металлическую подложку методом МOCVD* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 159; http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pdf http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm

Композиционные материалы в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на основе синтетических порошков гидратированных фосфатов кальция и магния.

Казакова Г.К.

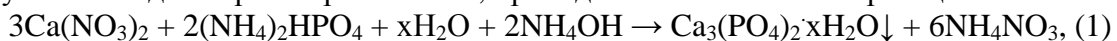
Руководитель: к.т.н., с.н.с. Сафронова Т.В.

Композиционные материалы, содержащие фазы трикальцийфосфата (ТКФ, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) и/или гидроксиапатита (ГАП, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) одобрены и разрешены к клиническому применению на территории большинства стран мира. Главное преимущество этих материалов состоит в том, что они обладают высокой биосовместимостью и остеокондуктивностью *in vivo*, имеют большое сходство по составу с костью животных и человека, не вызывают аллергических реакций и не токсичны. Однако они имеют следующие недостатки: низкая скорость биорезорбции, слабое стимулирующее воздействие на рост новой костной ткани (остеоиндукция), низкая трещиностойкость и малая усталостная прочность в физиологических условиях. Идеальный материал в отношении таких характеристик как остеокондуктивность, остеоиндуктивность, способность связываться с костной тканью до настоящего времени не создан. Биорезорбция костного имплантата коррелирует со способностью материала, из которого он изготовлен, к растворению. Способность к растворению кальций-фосфатных материалов возрастает с уменьшением соотношения Ca/P, которое достигается введением в состав материала конденсированных фосфат-ионов, например пирофосфат-иона. Повысить же биоактивность и прочность кальций-фосфатной керамики можно за счет добавления фосфатов магния, поскольку магний интегрирован в решетку гидроксиапатита костной ткани и принимает участие в процессах клеточного метаболизма. Подобные материалы, компенсируя утраченный участок костной ткани, должны создавать необходимые условия для ее регенерации.

Целью работы было получение композиционных керамических материалов в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на основе синтетических порошков гидратированных фосфатов кальция и магния.

Для достижения поставленной цели были синтезированы высокодисперсные порошки, фазовый состав которых был представлен фосфатами кальция и магния: гидратированным фосфатом кальция - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (данные РФА аналогичны ГАП), струвитом - $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, или смесью этих двух фаз. При этом содержание струвита росло по мере увеличения содержания магния в исходном растворе. В качестве прекурсоров использовали водные растворы гидрофосфата аммония и нитратов/ацетатов/сахаратов кальция и магния.

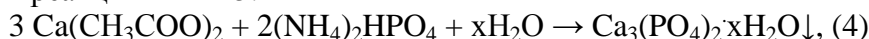
Синтез из водных растворов гидрофосфата аммония и нитратов кальция и магния в присутствии водного раствора аммиака, проходил в соответствии с реакциями 1 и 2:



при этом pH в зоне реакции поддерживали на уровне 9; доля Mg в исходных растворах нитратов составляла 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1. Данные РФА показали, что при $x > 0,25$ протекает реакция 3.



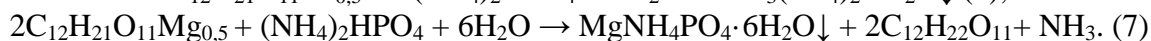
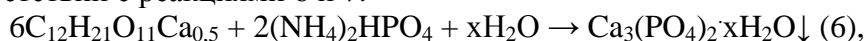
Синтез из водных растворов гидрофосфата аммония и ацетатов кальция и магния можно описать реакциями 4 и 5:



Одновременное присутствие в зоне реакции ацетат-ионов и фосфат-ионов обеспечивало поддержание pH в зоне реакции в интервале 7-8; доля Mg в исходных растворах ацетатов

составляла 0; 0,1; 0,25; 0,5; 1.

Синтез из водных растворов гидрофосфата аммония и сахаратов кальция и магния проходил в соответствии с реакциями 6 и 7:



Поскольку синтез сахаратов кальция проводили из прокаленных оксидов кальция и магния в растворе сахарозы, то pH в зоне реакции поддерживался на уровне 11; доля Mg в исходных растворах ацетатов составляла 0; 0,1; 0,25; 0,5; 1.

Таким образом, выбор различных солей кальция в качестве исходных позволял контролировать заданный уровень pH в зоне реакции.

Порошковые заготовки, отпрессованные при удельном давлении прессования 50 МПа, обжигали со скоростью нагрева 5°C/мин с выдержкой в течение 2 часов при конечной температуре в интервале 900-1200°C. После обжига из синтетически порошков гидратированных фосфатов кальция и магния были получены керамические материалы, фазовый состав которых представлен трикальцийфосфатом, пирофосфатом магния, твердыми растворами ортофосфатов кальция/магния и пирофосфатов кальция/магния. Полученные керамические материалы пригодны для создания костных имплантатов, в том числе и в виде неорганической пористой основы конструкций тканевой инженерии для лечения дефектов костной ткани.

Публикации студентки:

<http://istina.msu.ru/profile/Gilyanakk/>

1. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Казакова Г.К., Корнейчук С.А. *Двухфазная керамика в системе CaO-P2O5 на основе порошка, синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата аммония* // **Стекло и керамика**, 2013, № 2, С. 34-41
Safronova T.V., Putlyaev V.I., Kazakova G.K., Korneichuk S.A. *Biphase CaO-P2O5 ceramic based on powder synthesized from calcium acetate and ammonium hydrophosphate* // **Glass and Ceramics** (English translation of Steklo i Keramika), 2013, V. 70, № 1-2, pp 65-70, DOI: 10.1007/s10717-013-9510-0
2. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Евдокимов П.В., Казакова Г.К., Иванов В.К. *Способ получения субмикронной бифазной керамики на основе трикальцийфосфата и гидроксипатита*// Заявка на выдачу патента РФ № 2013134721, 24.07.2013
<http://www1.fips.ru/Archive/PAT/2015FULL/2015.01.27/DOC/RUNWA/000/002/013/134/721/document.pdf>
3. Казакова Г.К. *Керамические биоматериалы в системе Ca3(PO4)2-Mg2P2O7 на основе синтетических порошков гидратированных фосфатов кальция и магния* // **Материалы Международного молодёжного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 14 – 17 апреля 2015 года, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
4. Казакова Г.К., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Композиционные материалы в системе Ca3(PO4)2-Mg2P2O7 на основе синтетических порошков гидратированных фосфатов кальция и магния*// **V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Сборник тезисов докладов, М.: ИОНХ РАН, 14 – 17 апреля 2015 года, С. 89-90
5. Safronova T.V., Putlyaev V.I., Kazakova G.K., Evdokimov P.V. *Ultrafine Grained Ceramics Based on Nanosized Powders, Synthesized from Calcium Acetate and Ammonium Hydrophosphate*// **XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014): Abstracts**, Moscow, Russia, July 13-18, 2014, P. 403.
<http://nano2014.org/thesis/view/4682>
6. Safronova T.V., Putlyaev V.I., Kazakova G.K. *Bioresorbable ceramics containing phase of the magnesium pyrophosphate* // **XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014): Abstracts**, Moscow, Russia, July 13-18, 2014, P. 373.
<http://nano2014.org/thesis/view/4684>

7. Казакова Г.К., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шаталова Т.Б., Кнотько А.В. *Синтез и свойства порошков для получения биорезорбируемой керамики, содержащей фазы ортофосфатов кальция и магния* // Третья Всероссийская научная конференция (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования», Сборник тезисов докладов, М: РУДН, 21-25 апреля 2014, С. 100,
http://conferencerudn.com/wp-content/uploads/2014/05/%D0%A2%D0%B5%D0%B7%D0%B8%D1%81%D1%8B_%D1%87%D0%B0%D1%81%D1%82%D1%8C_2.pdf
8. Казакова Г.К. *Синтетические порошки для получения биорезорбируемой керамики, содержащей фазы ортофосфатов кальция и магния* // **Материалы Международного молодёжного научного форума "Ломоносов-2014"**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 7 – 11 апреля 2014 года,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_30_2743.htm
9. Safronova T.V., Putlyaev V.I., Kazakova G.K., Secheyko P.A. *Synthetic struvite and newberyite powders for resorbable ceramic materials* // **Advanced metals, ceramics and composites, The 12-th China-Russia symposium on advanced materials and technologies (CRSAMT-2013)**, book of reports, Kunming, China, 2013, V.1, P. 209-211
10. Казакова Г.К., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Климашина Е.С. *Биорезорбируемые керамические материалы на основе пирофосфата магния* // **Материалы Всероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии»**, Сборник тезисов докладов, Томск, 21-23 ноября 2013, том 1, С. 36-37.
11. Казакова Г.К. *Керамика на основе синтетических порошков ньюберита и струвита*// **Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации В Материаловедении»**, Сборник тезисов докладов, Москва, 3 – 5 июня 2014, С. 129.
12. Казакова Г.К. *Резорбируемая керамика на основе гидратированного ортофосфата магния с соотношением Mg/P=1* // **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 8 – 13 апреля 2013 года, С.63,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/section_30_2743.htm
13. Казакова Г.К., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Синтетические порошки струвита и ньюберита для получения керамических резорбируемых материалов*// **V Всероссийская конференция по наноматериалам**, Сборник тезисов докладов, М.: ИМЕТ РАН, Звенигород, 23-27 сентября 2013 г., С. 435-436.
http://files.imetran.ru/2013/Sbornik_NANO2013.pdf
14. Казакова Г.К. *Синтетические порошки для резорбируемой керамики, содержащей фазу пирофосфата магния* // **X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»**, Сборник тезисов докладов, М.: ИМЕТ РАН, Москва, 22 - 25 октября 2013 г., С. 173-174.
http://files.imetran.ru/2013/Sbornik_MolUch2013.pdf
15. Казакова Г.К. *Керамика в системе CaO-P2O5 на основе порошка синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата аммония* // **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2012»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 9 – 13 апреля 2012 года, С.55,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/section_30_2743.htm

Мессбауэровское исследование ферритов InFeO_3 и ScFeO_3 со структурой типа корунда.

Воробьев А.А.

Руководитель: к.х.н., доц. Соболев А.В.

На сегодняшний день системы ABO_3 привлекают большое внимание, благодаря своим уникальным физическим свойствам. К таким относятся класс соединений-мультиферроиков, сочетающих в себе несколько типов упорядочений (сегнетоэлектричество, ферромагнетизм, и др.). Класс подобных соединений интересен тем, что есть возможность оказывать влияние на магнитное упорядочение, через электрическое поле. Благодаря таким особым свойствам мультиферроики являются перспективными материалами для различных областей микроэлектроники, спинтроники.

В данной работе детально исследованы системы ScFeO_3 ($T_N \approx 423$) и InFeO_3 со структурой гематита ($R\bar{3}c/mnc$) методом мессбауэровской спектроскопии. Из-за малой термодинамической стабильности, образцы были синтезированы при высоком давлении $P=6$ ГПа и $T=1773\text{K}$ в течении 30 мин. Полученные образцы однофазны, что доказывают данные РФА. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe полученных ферритов имеют особенность довольно сильным образом меняться при увеличении температуры (от простых уширенных секстетов до более сложной структуры) в области магнитного упорядочения, явным это изменение становится для ScFeO_3 при $T=180\text{K}$. Для InFeO_3 такие изменения заметны уже $T=77\text{K}$, осложненные появлением парамагнитной фазы, возрастающей с ростом T . Такое поведение ферритов можно объяснить сложной магнитной структурой. В первую очередь спектры были обработаны распределением секстетов (немодельная обработка), для расчетов основных параметров. Полученное значение для обменных интегралов привело к выводу, что каждый катион мессбауэровского нуклида ^{57}Fe окружен 9 соседями с которыми устанавливается заметное обменное взаимодействие. Исходная модель для обработки спектров включает в себя 10 различных магнитных конфигураций (из соображения, что магнитных соседей может быть от 0 до 9). Описание спектров с использованием в приближении независимых зеемановских секстетов доказывает свою несостоятельность уже при повышенных температурах ($T=160\text{K}$ для InFeO_3 и 300K для ScFeO_3), но позволяет оценить значения химического сдвига (соответствует высокоспиновому Fe^{3+}) и магнитных сверхтонких полей на ядрах ^{57}Fe .

Таким образом, для описания «неклассических» секстетов в этом температурном диапазоне впервые была предложена модельная обработка спектров как суперпозиции релаксационных секстетов, имеющих помимо основных сверхтонких параметров (δ , ε , H_{hf}) еще динамические параметры, связанные с временем релаксации (Ω) и отношением заселенностей спиновых состояний (p). В рамках данной модели удовлетворительно описываются спектры для ScFeO_3 при всех температурах. Обработка спектров InFeO_3 , осложненных появлением парамагнитной фазы, представляет собой отдельную задачу, для дальнейших исследований.

Публикации студента:

<http://istina.msu.ru/profile/austerlic/>

1. Воробьев А.А., Соболев А.В. Исследование особенностей синтеза и локальной магнитной структуры методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe феррита висмута BiFeO_3 // Научно-исследовательская работа студентов в 5 семестре, 2013, С.11-12, http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html
2. Воробьев А.А., Соболев А.В. Мессбауэровское исследование ферритов InFeO_3 , ScFeO_3 со структурой типа корунда // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015»,

[Электронный ресурс] - М.: МАКС Пресс, 2015, Секция Химия, Подсекция «радиохимия и радиозоология», С. 48.
[http://lomonosov-
msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/7116/uid87482_65cb1949cb4e0465ddd968902f3590
9a3b5792dd.doc](http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/7116/uid87482_65cb1949cb4e0465ddd968902f35909a3b5792dd.doc)

Новые сенсорные материалы на основе полианилина для детекции аффинных взаимодействий

Кочетков И.Р.

Руководитель: д.х.н., проф. Карякин А.А.

Представители таких классов соединений как полиолы и оксикислоты присутствуют в биологических объектах, как в свободном (моносахариды), так и в связанном виде (гликопротеины, гликолипиды) и играют значительную роль во многих биологических и физиологических процессах. Разработка новых сенсорных материалов для создания стабильных экспрессных систем определения биомолекул, в состав которых входят сахара (основные компоненты клеточных мембран), является важной задачей современной биохимии и медицины. Несмотря на то, что существует множество простых методов определения несвязанных сахаров, основанных в большинстве своем на специфических взаимодействиях, для детекции гликозилированных биомолекул они не применимы. Решением данной проблемы является разработка «синтетических рецепторов». В качестве чувствительного элемента могут быть использованы производные фенолбороновых кислот, способные селективно связываться с гидроксильными группами с 1,2- и 1,3-диолов.

Включение фрагментов фенолбороновой кислоты в полимерную цепь позволяет создавать сенсоры на основе проводящих полианилинбороновых кислот, и использовать проводящие свойства таких полимеров для регистрации аналитического сигнала. В прошлом году нашей научной группой впервые был продемонстрирован новый принцип определения полиолов методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭХИ), позволяющий фиксировать специфические взаимодействия на фоне неспецифических. Было показано увеличение проводимости поли-(3-аминофенолбороновой кислоты) (поли-3-АФБК) при взаимодействии с некоторыми сахарами и оксикислотами.

Таким образом, целью настоящей работы являлась электрополимеризация *орто*- и *мета*- изомеров аминофенолбороновых кислот в различных условиях с целью получения новых сенсорных материалов с улучшенными характеристиками, а также регистрация повышения проводимости новых сенсорных материалов методом СЭХИ в результате взаимодействия с полиолами.

Электрохимические измерения проводились по трехэлектродной схеме с использованием хлоридсеребряного электрода сравнения $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{1M KCl}$, стеклоглеродного или платинового вспомогательного электрода и стеклоглеродных дисковых или печатных графитовых планарных электродов в качестве рабочих. Было показано, что полимер *орто*-аминофенолбороновой кислоты (2-АФБК) может быть синтезирован путем потенциодинамического синтеза (до 0.9 – 0.98В) в сильноокислых растворах (0.7 М H_2SO_4). Электрополимеризация *мета*-аминофенолбороновой кислоты (3-АФБК), помимо показанной ранее полимеризации в присутствии фторид иона, была также успешно проведена в присутствии тартрата натрия в водных растворах H_2SO_4 . Тартрат ион, будучи анионом оксикислоты (винная кислота), способен связываться с фенолбороновой кислотой в условиях, необходимых для синтеза проводящего полианилина, а именно кислых средах (рН~2-3). В процессе электрополимеризации 3-АФБК на поверхности электрода в присутствии связывающегося (темплатирующего)

агента (тарtrat или фторид ион) полимер организуется таким образом, что в структуре создается стерическая организация ответственных за связывание участков полимерной цепи такая, что при дальнейшем удалении темплатирующего агента и проведении определения отклик увеличивается, по сравнению с обычным полимером.

Исследование электроактивности полученных образцов проводилось методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) со скоростью развертки 40 мВ/с в фоновом электролите и фосфатных буферных растворах с различным рН. Исследование проводящих свойств полимерных пленок и определение полиолов осуществлялось методом СЭХИ. Исследование структурных особенностей полученных сенсорных материалов было изучено методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Для интерпретации полученных спектров электрохимического импеданса был применен метод эквивалентных схем. Выбранная схема представляет собой схему Рэндлса с диффузионным импедансом. Согласно результатам ЦВА и спектроскопии комбинационного рассеяния полученные пленки поли-(2-АФБК) и поли-(3-АФБК), имеют полианилиновую структуру. Две пары пиков на ЦВА соответствуют переходам из лейкоэмералидина в эмералидин и из эмералидина в пернингранилин. По данным СЭХИ были построены калибровочные зависимости сопротивления переносу заряда от концентрации аналита (глюкоза, фруктоза, лактат, тарtrat), которые были аппроксимированы

уравнением $R_{пз} (отн) = \frac{1 + \frac{R_{n.з.,\infty}}{R_{n.з.,c=0}} \cdot K_{НАБЛ} \cdot c_{аналит}}{1 + K_{НАБЛ} \cdot c_{аналит}}$, где $K_{набл}$ – наблюдаемая константа комплексообразования полимера с сахаром.

В результате работы впервые был получен проводящий полимер 2-АФБК. Найдены оптимальные условия для электрополимеризации 3-АФБК в присутствии тарtrat-иона. Методом СЭХИ показано, что использование тарtrat-иона в качестве темплатирующего агента в процессе полимеризации повышает константу связывания полимера с сахарами по сравнению с поли-(2-АФБК), синтезированной в отсутствие темплатирующего агента, и поли-(3-АФБК), полученной в присутствии фторид-иона.

Публикации студента:

http://istina.msu.ru/profile/Ivan_Kochetkov/

1. Vita N. Nikitina, Ivan R. Kochetkov, Elena E. Karayakina, Anatoly K. Yatsimirsky, Arkady A. Karyakin. *Tuning electropolymerization of boronate-substituted anilines: Fluoride-free synthesis of the advanced affinity transducer*// **Electrochemistry Communications**, 2015, V.51, 121-124, DOI: 10.1016/j.elecom.2014.12.021
2. Кочетков И.Р. *Исследование связывания боронат-замещенных проводящих полимеров с полиолами методами амперометрии*// **Материалы XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_30_2746.htm
3. Кочетков И.Р. *Синтез наночастиц магнетита и их поверхностная модификация биоинертными оболочками*// **Материалы XX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013., С.78 http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pd
4. Кочетков И.Р. *Синтез наночастиц магнетита и их поверхностная модификация биоинертными оболочками*// **XXIII Менделеевская конференция студентов-химиков**. 2013 http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Materialy%20XXIII%20Mend%20konferentsii.doc

Поиск новых слоистых оксогалогенидов висмута со структурой, производной от BiMeVO_x

Горбачев А.В

Руководитель: к.х.н., доц. Чаркин Д.О.

В настоящее время многие семейства соединений со слоистыми структурами активно исследуются в связи с их выдающимися свойствами и их сочетаниями. В частности, соединения, структуры которых содержат слои, построенные по мотиву флюорита, проявляют свойства сверхпроводников, сегнетоэлектриков, ионных проводников, ловушек токсичных и радиоактивных ионов, фотокатализаторов и т.д. Одной из ключевых проблем в исследовании этих перспективных материалов является потребность в достоверных методах предсказания и направленного синтеза материалов с заданными свойствами. К настоящему времени ее решение существенно затруднено разрозненностью экспериментальных данных. Поэтому на данном этапе необходимы как интенсивные, так и экстенсивные исследования наиболее многообещающих семейств. В качестве такого семейства нами было взято семейство слоистых оксидов и оксогалогенидов висмута. Целью данной работы является поиск новых слоистых перовскитов-оксогалогенидов висмута (BiPOX) со структурой, производной от V -замещенного ванадата висмута $\text{Bi}_2\text{V}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{5.5-x}$ (BiMeVO_x).

Синтез целевых соединений проводили в несколько этапов. Сначала проводили синтез исходных BiMeVO_x ($\text{Me}=\text{Sb}, \text{Nb}, \text{W}$) и PbBiO_2X ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) стандартным керамическим способом. Затем синтезировали образцы BiPOX обжигом в ампуле предварительно полученных BiMeVO_x и PbBiO_2X .

Нами спрогнозирована и успешно реализована серия твердых растворов на основе недавно обнаруженного соединения $\text{PbBi}_3\text{VO}_{7.5-x}\text{Cl}$, структура которого представляет собой гибрид структур ионного проводника $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5-x}$ и фотокатализатора PbBiO_2Cl . В отличие от структурно-родственного сегнетоэлектрика $\text{PbBi}_3\text{WO}_8\text{Cl}$, образование $\text{PbBi}_3\text{VO}_{7.5-x}\text{Cl}$ из PbBiO_2Cl и $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ оказывается возможным только с некоторым изменением состава металл-оксидной составляющей (обязательное присутствие в структуре V^{+4}). Эта структура является производной от тетрагональной γ -формы $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5-x}$, которая при обычных условиях неустойчива.

Поведение ионного проводника BiMeVO_x в условиях синтеза $\text{PbBi}_3\text{VO}_{7.5-x}\text{Cl}$ изучено нами на примере наиболее протяженных твердых растворов $\text{Bi}_2\text{V}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{5.5-x}$ ($\text{M}=\text{Sb}, \text{Nb}$), и на примере ограниченного с двух сторон твердого раствора $\text{Bi}_2\text{V}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{5.5-x}$ ($\text{M}=\text{W}$). В то время как концентрационный переход $\alpha \rightarrow \gamma$ в $\text{Bi}_2\text{V}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{5.5-x}$ при $x=0$ (обжиг на воздухе) происходит с $\text{M}=\text{Nb}$ при $y \sim 0.3$, при $x > 0$ (обжиг в вакууме) он происходит уже при $y=0.1$. В случае с $\text{M}=\text{Sb}$ различий в симметрии и протяженности твердых растворов для двух режимов обжига (воздух/вакуум) обнаружено не было, в то время как для $\text{M}=\text{W}$ наблюдается изменение протяженности твердых растворов. При переходе к $\text{PbBi}_3\text{V}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7.5-x}\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) максимальная протяженность твердого раствора для $\text{M}=\text{Sb}, \text{Nb}$ практически не меняется, а в случае $\text{M}=\text{W}$ – меняется заметно (для $\text{X}=\text{Cl}$ – непрерывный, для $\text{X}=\text{Br}$ – ограниченный твердый раствор). При переходе к $\text{X}=\text{I}$ фазы твердых растворов существуют, однако, выделить их в чистом виде не удалось.

Публикации студента:

<http://istina.msu.ru/profile/totoneutrino/>

1. Горбачев А.В. Синтез и исследование твердого раствора $\text{PbBi}_3\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_{8-y}\text{Cl}$ // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2012»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2012, С. 33, http://lomonosov-msu.ru/uploaded/800/dvd/structure_30_1931.htm

Электродные материалы для натрий-ионных аккумуляторов на основе оксидных и оксоанионных соединений железа и титана

Скорупский Г.А.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Дрожжин О.А.

В связи с высокой стоимостью и малыми мировыми запасами лития с недавнего времени стали активно изучаться аналогичные литий-ионным натрий-ионные аккумуляторы, которые, с одной стороны, значительно дешевле по причине замены лития на натрий, но, с другой стороны, пока еще демонстрируют более низкие удельные энергетические параметры и циклическую стабильность. Основным вклад в определение энергетических характеристик аккумулятора вносят материалы электродов, в связи с чем одной из наиболее важных задач в области создания натрий-ионных аккумуляторов является поиск и характеристика новых, улучшенных материалов для анода и катода, что и является целью представленной работы.

В ходе работы нами были исследованы четыре системы: на роль анода натрий-ионного аккумулятора был предложен оксид $\text{NaTi}_5\text{NbO}_{13}$, предположительно имеющий структуру, схожую с описанным в литературе $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; также в качестве анодных материалов рассматривались TiO_2 (анатаз), допированный ниобием, и натрий-титановая бронза Na_xTiO_2 ; в качестве катодного материала нами был изучен слоистый фторидофосфат $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$. Структуры соединений приведены на Рис. 1. Для характеристики материалов был использован ряд аналитических методов, включая порошковую рентгеновскую дифракцию, растровую электронную микроскопию, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, циклическую вольтамперометрию и гальваностатическое циклирование.

$\text{NaTi}_5\text{NbO}_{13}$ получали методом катионного обмена из исходного оксида $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$. Катионный обмен был проведен в два этапа: сначала ионы калия были замещены на протоны в концентрированной соляной кислоте. В полученном соединении протоны были заменены на катионы натрия в 1М растворе NaCl , после чего порошки материала были отожжены при температуре 350°C в течение 12-24ч. Профиль порошковой рентгенограммы полученных образцов не соответствует ни одному соединению из представленных в базе ICDD PDF-4+ 2014, в связи с чем в настоящее время предпринимаются попытки определить кристаллическую структуру соединения. Также в настоящее время проводятся электрохимические исследования с целью определения возможности обратимой интеркаляции ионов натрия в структуру.

Анатаз TiO_2 , допированный ниобием, получали золь-гельным методом синтеза. Из раствора хлоридов титана и ниобия в концентрированной соляной кислоте соосаждали гидроксиды металлов, которые впоследствии были отожжены при температуре 350°C в течение 36 часов. Полученный материал проявляет значимую электрохимическую активность при (де)интеркаляции лития, причем обратимая емкость соответствует

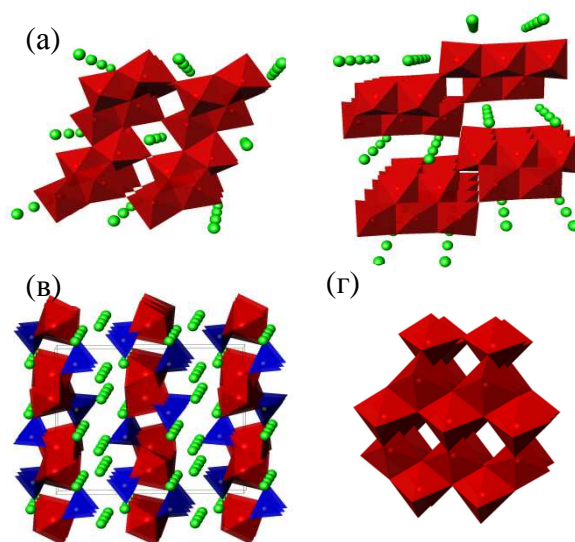


Рис. 1: Кристаллические структуры (а) Na_xTiO_2 , (б) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, (в) $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ и (г) TiO_2 (анатаз)

внедрению в структуру более 0.5 Li^+ на одну формульную единицу. В настоящее время производятся электрохимические исследования для определения возможности обратимой интеркаляции катионов натрия в материал. Натрий-титановую бронзу Na_xTiO_2 получали гидротермальным методом из гидроксида натрия и свежесаженного геля диоксида титана. Из результатов электрохимических исследований установлена возможность материала обратимо интеркалировать ионы лития до состава $\sim \text{Li}_{0.3}\text{TiO}_2$ и натрия до состава $\sim \text{Na}_{0.2}\text{TiO}_2$, что соответствует электрохимической удельной емкости порядка 90 и 60 мАч/г, соответственно.

Фторидофосфат железа и натрия $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ получали двумя методами: гидротермальным, а также – впервые – сольвотермальным, с использованием этилового спирта и этиленгликоля в качестве растворителей. По результатам гальваностатического циклирования, наибольшая обратимая емкость для интеркаляции лития (~90% от теоретической из расчета на извлечение одного катиона) достигается в образце, полученном сольвотермальным методом с использованием 50% раствора этилового спирта в качестве растворителя. В настоящий момент проводятся исследования возможности извлечения второго катиона с целью максимизации емкости электрода, а также исследование поведения образцов, полученных сольвотермальным методом, в натриевой электрохимической ячейке.

Публикации студента:

<http://istina.msu.ru/profile/gs/>

1. Скорупский Г.А., Дрожжин О.А. *Новые материалы для электролита ТОТЭ на основе Ga-замещенного SrSnO_3* // **Сборник материалов XIII Конференции молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и сверхпроводящие материалы"**, 14-16 ноября 2014, Звенигород, Россия, С. 135-136; http://www.nanometer.ru/2014/12/13/konferencia_445928.html
2. Skorupsky G., Drozhzhin O., Kazakov S., Tyablikov A., Antipov E. *Novel Ga-doped SrSnO_3 electrolytes for high-temperature SOFCs* // **ISRS-18. International Symposium on the Reactivity of Solids**, Book of Abstracts, June 9-13, 2014, Saint Petersburg, Russia, P. 227–228; <http://isrs2014.spbu.ru/BookOfAbstractsISRS.pdf>
3. Скорупский Г.А., Дрожжин О.А., Казаков С.М., Тябликов А.С., Антипов Е.В. *Новые материалы для электролита ТОТЭ на основе Ga-замещенного SrSnO_3* // **Сборник тезисов докладов 10-ой Международной Конференции "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики"**, 30 июня – 2 июля, 2014, Черноголовка, Россия, М.: Издательская группа «Граница», С. 84-85.
4. Скорупский Г.А. *Новые материалы для электролита ТОТЭ на основе сложных оксидов галлия* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014, С. 34; http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2743/2200_58879_5a0083.doc
5. Скорупский Г.А. *Новые материалы для электролита ТОТЭ на основе Ga-замещенного SrSnO_3* // **Материалы XXIII Менделеевской конференции молодых учёных**, 21-26 апреля, 2013, Казань, Россия, С. 24; http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Materialy_XXIII_Mend_konferentsii.doc
6. Скорупский Г.А. *Новые материалы для электролита ТОТЭ на основе сложных оксидов галлия* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 126; http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pdf
7. Скорупский Г.А. *Новые материалы для электролита ТОТЭ на основе Ga-замещенного SrSnO_3* // **Сборник материалов XII Конференции молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики"**, 9-11 ноября 2012, Звенигород, Россия, С. 53; http://istina.msu.ru/media/publications/article/09a/a04/9577080/Booklet_new_2.pdf

Синтез и оптические свойства квазидвумерных гетероструктур на основе наночастиц CdTe

Лазарева Е.П.

Руководители: к.х.н., доц. Васильев Р.Б., асп. 2г.о. Соколикowa М.С.

Уникальные функциональные свойства полупроводниковых наночастиц, связанные с эффектом размерного квантования, обуславливают все возрастающий интерес к этим объектам с точки зрения применения в качестве материалов для светоизлучающих диодов, солнечных батарей и биологических меток. Наряду с варьированием размеров и формы полупроводниковой наночастицы, создание наноразмерных полупроводниковых гетероструктур позволяет модифицировать электронные свойства материала, непосредственно управляя пространственным распределением носителей заряда.

Недавно была показана возможность растворного синтеза квазидвумерных наночастиц халькогенидов кадмия. Однако в настоящий момент подходы к формированию гетероструктур на основе наночастиц с квазидвумерной геометрией в достаточной мере не разработаны.

Целью данной работы является получение квазидвумерных гетероструктур типа II на основе наночастиц CdTe с локализацией гетероперехода в плоскости частицы. В соответствии с этим были поставлены задачи разработки методики синтеза гетероструктур CdTe/CdSe с использованием смешанного халькогенидного прекурсора, исследование морфологии, состава и оптических свойств полученных гетероструктур.

Синтез квазидвумерных наночастиц CdTe/CdSe проводили в высококипящем неполярном растворителе октадецене-1 (ODE); для исследования кинетики роста проводился отбор проб через равные промежутки времени. В качестве катионного прекурсора использовали ацетат кадмия, анионным прекурсором являлась смесь $0,2M$ TOPSe и TOPTe, взятых в определенном мольном соотношении. Формирование наноструктур с квазидвумерной геометрией происходило при наличии ацетата кадмия в реакционной смеси.

Различная реакционная способность теллурового и селенового прекурсоров приводит к формированию нанопластин CdTe на первом этапе синтеза, последующий рост гетероструктуры осуществляется за счет осаждения CdSe на боковую поверхность квазидвумерной наночастицы. Согласно ПЭМ характерные латеральные размеры частиц CdTe/CdSe гексагональной формы составляют порядка 100 нм при толщине 2 нм. По данным рентгеновской и электронной дифракции фазовый состав наночастиц соответствует модификации сфалерита. Качественный состав гетероструктур подтвержден результатами рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 1а). При образовании доменов CdSe в спектрах поглощения гетероструктур сохраняются экситонные полосы индивидуальных нанопластин CdTe, однако в длинноволновой области наблюдается возникновение новой полосы (плеча), причем с ростом доменов CdSe ее интенсивность возрастает (рис.1б, сплошная линия). В спектрах люминесценции наночастиц CdTe/CdSe наблюдается широкая полоса, соответствующая рекомбинации пространственно разделенных носителей заряда (рис.1б, пунктирная линия). Также в работе было исследовано влияние температуры инъекции и соотношения халькогенидных прекурсоров на оптические свойства гетероструктур.

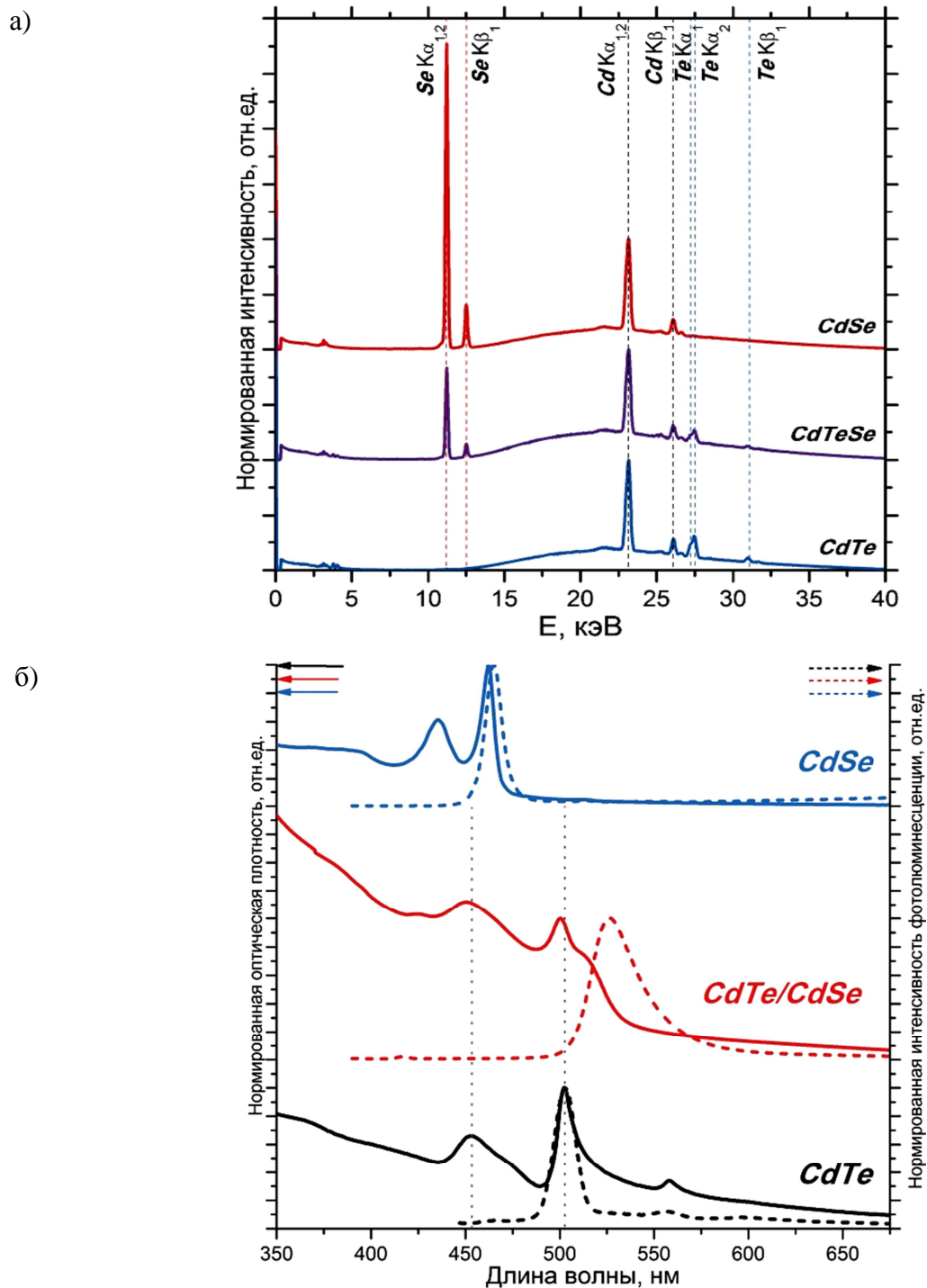


Рис. 1. Сравнение гетероструктур CdTe/CdSe и индивидуальных пластин CdSe и CdTe: а) результаты РФЛА б) результаты спектроскопии поглощения (сплошная линия) и люминесценции (пунктирная линия)

Таким образом, разработана растворная методика синтеза наночастиц CdTe/CdSe при использовании смешанного халькогенидного прекурсора при росте гетероструктуры в плоскости пластины; исследован состав, морфология и оптические свойства частиц.

Публикации студентки:

<http://istina.msu.ru/profile/lazareva/>

1. Лазарева Е. Синтез гетероструктур с двумерной геометрией на основе теллурида кадмия// **Материалы XXII международной научной конференции студентов,**

- аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2015». [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
2. Лазарева Е. Синтез и оптические свойства квазидвумерных гетероструктур на основе наночастиц CdTe// **Студенческая научная конференция ФНМ "Практические работы по специальности"**, 2015, Москва,
http://www.nanometer.ru/2015/02/01/conference_461402/PROP_FILE_files_1/Nau+konf+4+kurs+zima+2015+7+sem.pdf
 3. Sokolikova Maria S., Lazareva Elizaveta P., Vasiliev Roman B., Gaskov Alexander M. *Formation of heteronanostructures with quasi-2D geometry based on atomically thin CdSe and CdTe nanoplates via ligand exchange*// **XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014)**, 13-18 July, 2014 Moscow, Russia,
<http://www.nano2014.org/thesis/view/3830>
 4. Лазарева Е.П., Соколикова М.С., Васильев Р.Б. Получение квазидвумерных нанопластин CdSe контролируемой толщины// **XXIV Менделеевская конференция молодых ученых**, 2014, Волгоград, Россия,
http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Sbornik%2024%20MK.doc
 5. Лазарева Е.П., Соколикова М.С., Васильев Р.Б., Синтез и исследование коллоидных квазидвумерных наночастиц CdSe/CdTe// **IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, 2014, Москва,
 6. Лазарева Е.П., Соколикова М.С., Синтез и исследование коллоидных гетероструктур CdTe/CdSe с квазидвумерной геометрией// **Материалы XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_29_2737.htm
 7. Лазарева Е.П., Ирхина А.А., Синтез и исследование плазмонных коллоидных наночастиц на основе сульфида меди (I)// **Материалы XX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm

Тонкие пленки люминесцирующих ароматических карбоксилатов лантанидов для органических светоизлучающих диодов

Соколова Е.Ю.

Руководители: к.х.н., докторант Уточникова В.В., маг. Калякина А.С.

Ароматические карбоксилаты лантанидов представляют интерес для использования в качестве люминесцентных материалов, поскольку сочетают уникальные свойства, присущие координационным соединениям РЗЭ, такие как высокий квантовый выход (до 100%) и длительные времена жизни возбужденного состояния ($\tau = 0,1 - 3$ мс), с высокой термической, химической и УФ стабильностью. Большинство применений, в том числе, в качестве эмиссионных слоев OLED, требует получения материалов в виде тонких пленок. Из-за полимерного строения этих соединений нанесение их тонких пленок возможно только химическими методами, например, методом образования разложения разнолигандных комплексов (MLCFD - mixed-ligand complexes formation decomposition). Идея метода заключается в растворении карбоксилата за счет образования разнолигандного комплекса (РЛК) с нейтральными лигандами, нанесении РЛК в виде тонкой пленки на подложку и его термическом разложении с образованием пленки ароматического карбоксилата (Рис. 1).

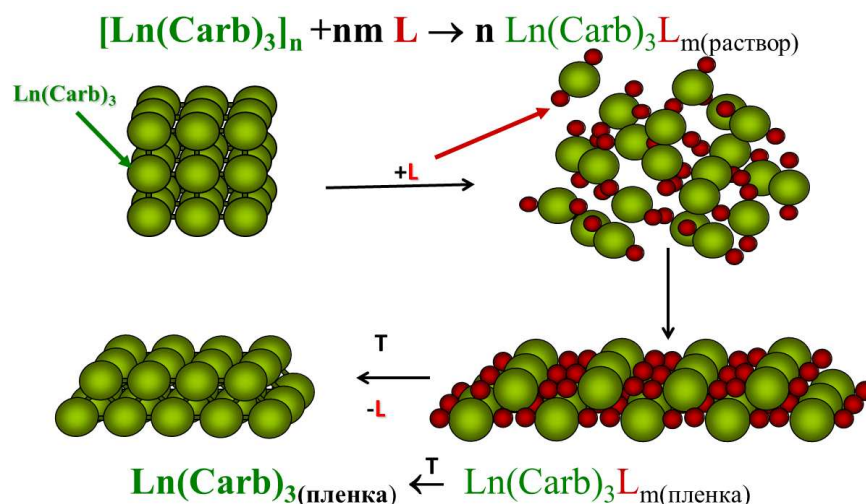


Рис. 1 Схема метода MLCFD получения тонких пленок нерастворимых соединений

Целью данной работы является синтез и характеристика разнолигандных комплексов европия и тербия, оптимизация условий получения тонких пленок Tb(pobz)₃ и Eu(naph)₃ из этих комплексов методом MLCFD и создание гетероструктуры OLED на основе тонких пленок карбоксилатов.

Среди синтезированных и охарактеризованных в работе соединений, разнолигандные комплексы Tb(pobz)₃(MG)(H₂O)₂ (№1) и Eu(naph)₃(Насас)₂ (№2) удовлетворяют условиям реализации метода MLCFD и были использованы для получения тонких пленок методом spin-coating. Изучено влияние параметров осаждения тонких пленок на качество получаемых тонких пленок, которое оценивалось по данным атомно-силовой микроскопии и люминесцентной спектроскопии. Термическая обработка тонких пленок РЛК (№1) и (№2) приводила к образованию тонких пленок исходных карбоксилатов Tb(pobz)₃ и Eu(naph)₃, со среднеквадратичной шероховатостью ~ 4,0 и 2,3 нм соответственно.

Полученные тонкие пленки карбоксилатов протестированы в качестве эмиссионных слоев OLED, для оптимизации гетероструктуры которых варьировали проводящие слои. Лучшие электролюминесцентные характеристики продемонстрировали прототипы со структурами стекло/ITO/PEDOT:PSS/Tb(pobz)₃:TPD(1:1)/TAZ/AL (№1) и стекло/ITO/PEDOT:PSS/Eu(naph)₃:TPD(1:0,5)/TAZ(2)/AL (№2).

Публикации студентки:

<http://istina.msu.ru/profile/ElenaSokolova/>

1. Kalyakina A., Utochnikova V., Sokolova E., Zubavichus Y., Kuzmina N., et al. *OLED thin film fabrication from poorly soluble terbium o-phenoxybenzoate through soluble mixed-ligand complexes*// **Organic Electronics**, 2015, submitted
2. Kalyakina A., Sokolova E., Vaschenko A., Lepnev L., Utochnikova V., Kuzmina N. *High Efficiency Organic Light-Emitting Diode Based on UV stable Terbium Aromatic Carboxylates*// **SID Mid-Europe Spring Meeting 2013**, Ghent, Belgium, 2013, С. 19
<http://sid.elis.ugent.be/proceedings.php>
3. Уточникова В., Калякина А., Соколова Е., Ващенко А., Лепнев Л., Кузьмина Н. *Метод нанесения эмиссионного слоя* // **Патент № RU 2547383 С2**, 10.04.2015, <http://www1.fips.ru/Archive/PAT/2015FULL/2015.04.10/DOC/RUNWC2/000/000/002/547/383/document.pdf>

- Utochnikova V., Kalyakina A., Sokolova E., Vaschenko A., Lepnev L., Kuzmina N. *Emission layers for organic light diodes and methods for their preparation*// **Patent WO №2015030627 A1**, 17.06.2014, http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=WO&NR=2015030627A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20150305&DB=worldwide.espacenet.com&locale=en_EP
4. Соколова Е., Калякина А., Уточникова В., *Изучение сенсбилизации ароматических карбоксилатов редкоземельных элементов для создания OLED*// **Сборник V Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии 2015**, Москва, С. 191-192, <http://smu-igic.narod.ru/conf2015.html>
 5. Соколова Е. *Создание OLED на основе пленок координационных соединений европия и тербия*// **Научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых специалистов НИУ ВШЭ 2014**, Москва Россия С. 230, <http://www.hse.ru/data/2014/05/05/1323265010/MIEM-2014.pdf>
 6. Соколова Е., Калякина А. *Создание OLED на основе ароматических карбоксилатов европия и тербия*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014, С. 103, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_29_2737.htm
 7. Соколова Е., Уточникова В., Калякина А., *Создание OLED на основе ароматических карбоксилатов лантанидов*// **XXIV Менделеевская конференция студентов-химиков**, 2014, С. 33 http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Sbornik%2024%20MK.doc
 8. Utochnikova V., Kalyakina A., Sokolova E., Vaschenko A., Lepnev L., Kuzmina N. *Terbium Aromatic Carboxylate-Based Organic Light-Emitting Diodes*// **Nano 2014**, http://www.nano2014.org/tinymce/schedule/NANO2014_schedule.pdf
 9. Utochnikova V., Kalyakina A., Sokolova E., Vaschenko A., Lepnev L., Kuzmina N. *Solution processed OLEDs with luminescent lanthanide aromatic carboxylate thin films as active layers*// **E-MRS -Europe Spring Meeting 2014**, Lille, France, p. 3, http://www.emrs-strasbourg.com/files/2014%20SPRING/symposium_dd.pdf
 10. Соколова Е., Калякина А. *Метод нанесения тонких пленок ароматических карбоксилатов лантанидов для применения в светоизлучающих диодах и ячейках Гретцеля*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 52, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_31_2346.htm,
 11. Соколова Е., *Химическое осаждение из раствора тонких пленок ароматических карбоксилатов европия и тербия для их применения в качестве люминесцентных материалов*// **XXIII Менделеевская конференция студентов-химиков**, 2013, С. 25, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Materialy%20XXIII%20Mend%20konferentsii.doc
 12. Kalyakina A., Sokolova E., Utochnikova V., *Toward the efficient NIR- and visible emitters based on luminescent lanthanide coordination compounds with aromatic ligands*// **2nd International conference on Bimetallic Complexes**, SFB/TR 88 (3MET), Karlsruhe, Germany, September 23-25, 2013, p.26, <http://www.cfn.kit.edu/1917.php>
 13. Соколова Е., Калякина А., Ващенко А., Уточникова В., *Тонкие пленки ароматических карбоксилатов тербия и европия для применения в светоизлучающих диодах и солнечных батареях*// **XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 9 - 11 ноября 2012 г., С. 54, http://www.nanometer.ru/2012/10/22/zvenigorodskaa_shkola_konferencia_298152.html
 14. Соколова Е., *Разнолигандный комплекс с моноглимом как прекурсор для осаждения тонких пленок о-феноксibenзоата тербия*// **Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области технических наук:**

- материалы работ победителей и лауреатов конкурса. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012, С. 293,
<http://ysc.spbstu.ru/archive2012/contest2012/>
15. Соколова Е., Калякина А., Метод нанесения тонких пленок разнолигандного комплекса о-феноксibenзоата тербия для применения в светоизлучающих диодах// Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2012», [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2012, С. 111, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_30_1931.htm

Синтез и исследование композитных материалов на основе органо-неорганических перовскитоподобных соединений $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ и пленок диоксида титана

Белич Н.А.

Руководитель: к.х.н., асс. Григорьева А.В.

Одним из новых перспективных направлений фотовольтаики является разработка сенсibilизированных фотоэлектрических преобразователей на основе органо-неорганических перовскитоподобных соединений состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Данные устройства совмещают в себе высокую эффективность преобразования солнечной энергии и потенциально малую себестоимость их производства. Простейшая солнечная батарея такого типа состоит из перовскитоподобного поглотителя света, переносчика дырок и электрон-селективного контакта, в роли которого обычно выступает широкозонный полупроводник.

Характеристики перовскитной солнечной батареи напрямую зависят от качества плёнки поглотителя света, одной из важнейших задач в данной области является создание плёнок перовскита с контролируемой морфологией, низкой пористостью и максимальной площадью покрытия. Целью данной работы являлся синтез композитных плёнок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x} - \text{TiO}_2$ с использованием сольвотермальных и сверхкритических условий.

В рамках работы синтезирована серия замещённых иодидов свинца-метиламмония состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Из спектров диффузного отражения образцов с помощью преобразований Кубелки-Мунка рассчитаны величины ширин запрещённых зон (E_g). Установлено, что E_g составляет около 1.55 эВ для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и увеличивается при увеличении содержания хлора. Область существования твёрдых растворов в данной системе лежит при 2 ат. % Cl. В то же время, затравки хлорида свинца влияют на процесс формирования плёнки, выступая в качестве центров кристаллизации, что согласуется с литературными данными.

В качестве приёмника электронов был выбран анодный диоксид титана как материал с развитой поверхностью, контролируемой толщиной пленки и наличием естественного барьерного слоя, который необходим для функционирования ячейки. Плёнки диоксида титана были синтезированы анодированием в 0.25% растворе NH_4F в этиленгликоле потенциостатически в диапазоне напряжений 60-120 В, температура термической обработки - 400°C.

В рамках работы изучено формирование композитных пленок состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ на воздухе из раствора прекурсоров в диметилформамиде (ДМФА), в сольвотермальных условиях в среде изопропанол-вода в диапазоне температур 150-200°C, в среде сверхкритического CO_2 , а так же сверхкритическом флюиде CO_2 - изопропанол - вода ($T=120-180^\circ\text{C}$, $P=80-300$ атм). Установлено, что при использовании всех перечисленных методов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии. В сольвотермальных условиях при кристаллизации из растворов изопропанол-вода, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x$ представлен в виде полиэдрических кристаллов микронного и субмикронного

размера. В случае использования сверхкритических условий кристаллиты имеют огранку, однако в значительной степени срослены друг с другом. Показано, что наиболее эффективным подходом для формирования однородных композитных плёнок является двухстадийный синтез, включающий пропитку матрицы раствором иодида свинца в ДМФА с последующей обработкой раствором $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в сверхкритическом флюиде CO_2 - изопропанол - вода.

Публикации студента:

<http://istina.msu.ru/profile/nicolyan/>

1. Белич Н.А., Григорьева А.В., Петухов Д.И., Сидоров А.В., Гольдт А.Е., Гудилин Е.А. // *Методы иммобилизации серебра на поверхности анодного диоксида титана для создания композитов с поверхностным плазмонным резонансом* // **Российские Нанотехнологии**, 2015, Т. 10, № 5-6, С. 8-13.
2. Гаврилов А.И., Белич Н.А., Шуваев С.В., Гиль Д.О., Чурагулов Б.Р., Гудилин Е.А. // *Синтез перовскитоподобных титанатов натрия-неодима и исследование их фотокаталитических свойств* // **Доклады Академии Наук. Физическая химия** // том 454, № 2, с. 181-185,
Gavrilov A.I., Belich N.A., Shuvaev S.V., Gil' D.O., Churagulov B.R., Gudilin E.A. // *Synthesis of Perovskite Sodium Neodymium Titanates and Study of Their Photocatalytic Properties* // **Doklady Akademii Nauk**, 2014, V. 454, №1, P. 9-12, DOI: [10.1134/S0012500814010030](https://doi.org/10.1134/S0012500814010030)
3. Белич Н.А., *Синтез и исследование композитных плёнок $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$* // **Материалы XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2015»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
4. Белич Н.А., Григорьева А.В., *Синтез и исследование подложек Ag-TiO_2 с эффектом гигантского комбинационного рассеяния* // **XIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы"**, 2014, сборник тезисов, С. 33, http://www.nanometer.ru/2014/12/13/konferencia_445928.html
5. Белич Н.А., Григорьева А.В., Гудилин Е.А., *Хроматографическое разделение смеси модельных аналитов и их определение методом поверхностно - усиленной рамановской спектроскопии* // **Материалы XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2737/2737.pdf
6. Белич Н.А., Григорьева А.В., Гудилин Е.А., *Подложки для поверхностно-усиленной Рамановской спектроскопии на основе пористых носителей* // **IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: Структура, Свойства, Технологии»**, 2013, С. 367, http://www.nas.gov.ua/conferences/nansys2013/Results/ConferenceMaterials/Documents/Abstracts_NANSYS2013.pdf
7. Белич Н.А., *Синтез и исследование свойств Ag/TiO_2 подложек для поверхностно – усиленной Рамановской спектроскопии* // **Материалы XX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pdf
8. Белич Н.А., Гаврилов А.И., *Синтез и исследование сложных оксидных систем $\text{Na}_2\text{O-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ для фотокаталитического разложения воды* // **Материалы XIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2012»**, 2012, С. 15, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf

9. Белич Н.А., Гаврилов А.И., Чурагулов Б.Р., *Синтез перовскитоподобного соединения $Na_{0.5}Nd_{0.5}TiO_3$ для фотокаталитического разложения воды* // **Всероссийская молодежная научная школа «Химия и технология полимерных и композиционных материалов»**, 2012, С. 84
http://www.ch.imetran.ru/uploads/files/Sbornik_materialov.pdf
10. Гаврилова Д.Ю., Белич Н.А., Гаврилов А.И., *Фоторазложение воды на полупроводниковых материалах на основе диоксида титана* // **XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, сборник тезисов, С. 41,
http://www.inorg.chem.msu.ru/thesis_2011.pdf

Резорбируемая биокерамика на основе $Ca_{3-x}Na_{2x(1-y)}K_{2xy}(PO_4)_2$

Орлов Н.К.

Руководители: к.х.н., доц. Путляев В.И., асс. Евдокимов П.В.

На сегодняшний день разработка новых биоматериалов – одно из заметных направлений неорганического материаловедения. Среди них особое место занимают материалы на основе фосфатов кальция, которые используются при лечении поврежденной костной ткани. Главным требованием, предъявляемым к таким материалам, является относительно высокая скорость резорбции и способность растворяясь выделять полезные для роста нативной кости вещества. В настоящее время костные имплантаты изготавливают, в основном, из гидроксиапатита (ГАП), главного неорганического компонента костной ткани. Его применение имеет свои недостатки, один из которых - низкая скорость резорбции, вследствие которой имплантат не успевает раствориться и новая костная ткань нарастает на его поверхность, что повышает вероятность повторного перелома.

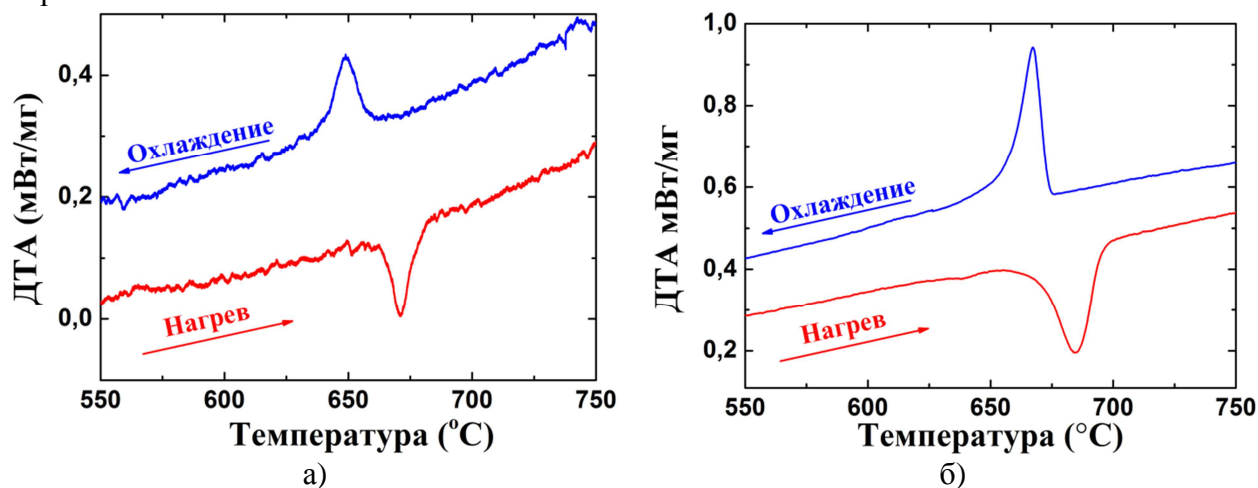


Рис. 1. Данные ДТА, полученные при нагреве и охлаждении а) $CaKPO_4$ и б) $CaNaPO_4$ со скоростью $5^\circ/\text{мин}$

Более биорезорбируемыми являются двойные фосфаты кальция и щелочного металла (например, натрия и калия) со структурой ренанита. Однако большой объемный эффект при фазовых переходах в натриевом ренаните негативно влияет на механические характеристики керамических материалов, а высокое содержание калия в калиевом ренаните может вызвать цитотоксический эффект при использовании материалов на основе таких соединений. В этой связи перспективным представляется использование твердых растворов на основе Na/K-ренанитов типа $Ca_{3-x}Na_{2x(1-y)}K_{2xy}(PO_4)_2$. Это

предполагает исследование тройной системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$, первым шагом которого является подробное изучение системы $\text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$.

Таким образом, целью нашей работы является разработка новых керамических материалов на основе тройных фосфатов натрия-калия для остеопластики, обладающих большей резорбируемостью, по сравнению с α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

В работе поставлены и решены следующие задачи: 1) исследование процессов фазообразования и установление фазовых отношений в субсолидной области системы $\text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$; 2) определение условий синтеза тройных фосфатов кальция, натрия и калия общей формулой $\text{CaK}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x=0\div 1$); 3) получение керамических материалов на основе $\text{CaK}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x=0\div 1$); 4) построение фазовой диаграммы системы $\text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$; 5) оценка резорбируемости керамики на основе $\text{CaK}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x=0\div 1$).

Тройные фосфаты были получены обжигом смесей двойных фосфатов в соответствующих мольных пропорциях. В свою очередь двойные фосфаты были получены из карбонатов щелочных металлов и пирофосфата кальция по реакции:



Полученные порошковые и компактные материалы были изучены с помощью следующих методов исследования: рентгенофазовый анализ, дифференциальный термический анализ, термогравиметрия, дилатометрия, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, ионометрия растворов.

Публикации студента:

<http://istina.msu.ru/profile/OrlovNK/>

1. Евдокимов П.В., Путляев В.И., Иванов В.К., Гаршев А.В., Шаталова Т.Б., Орлов Н.К., Климашина Е.С., Сафронова Т.В. *Фазовые равновесия в системах трикальциевый фосфат – смешанный фосфат кальция и натрия (калия)*// **Журнал неорганической химии**, 2014, Т.59, №11, С. 1462–1471, DOI: [10.7868/S0044457X14110087](https://doi.org/10.7868/S0044457X14110087)
Evdokimov P.V., Putlyaev V.I., Ivanov V.K., Garshev A.V., Shatalova T.B., Orlov N.K., Klimashina E.S., Safronova T.V. *Phase equilibria in the tricalcium phosphate–mixed calcium sodium (potassium) phosphate systems*// **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2014, V.59, №11, P. 1219–1227, DOI: [10.1134/S0036023614110084](https://doi.org/10.1134/S0036023614110084).
2. Evdokimov P.V., Putlayev V.I., Orlov N.K., Prosvirin D.V., Klimashina E.S. *Resorbable osteoconductive ceramics based on double phosphates of calcium and alkali metals with kelvin architecture*// **XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014)**, 13-18 July, 2014 Moscow, Russia, P. 366–366, http://www.nano2014.org/tiny/mce/schedule/NANO2014_schedule.pdf
3. Орлов Н.К. Резорбируемая биокерамика на основе смешанных фосфатов кальция, калия и натрия. **Материалы XXII международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2015»**. [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
4. Орлов Н.К. Изучение смешанных фосфатов щелочных металлов для создания биорезорбируемых материалов// **Материалы XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_30_2743.htm
5. Орлов Н.К. Изучение смешанных фосфатов щелочных металлов $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) для создания биорезорбируемых материалов// **X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»**, 22-25 октября 2013, Москва, Россия, Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2013, С. 195–195, http://files.imetran.ru/2013/Sbornik_MolUch2013.pdf

Электрокристаллизация Pt-Rh пленок: условия получения, состав, микроструктура

Клименко А.А.

Руководитель: к.х.н., асс. Бойцова О.В.

Сплавы Pt-Rh применяются для изготовления нагревателей, термометров сопротивления и термопар. Широко востребованными являются плёнки Pt-Rh содержащие 5-20 масс. % Rh для изготовления защитных покрытий и стойких электроконтактов. Для получения плотных гладких покрытий можно использовать метод электрохимической кристаллизации, преимуществом которого является возможность выращивания покрытий на строго определенных областях обрабатываемой поверхности. При этом условия электроосаждения плёнки во многом определяют её конечные свойства.

Целью данной работы является установление влияния параметров электрокристаллизации сплава Pt-Rh на состав и микроструктуру формируемых плёнок.

Электрокристаллизацию плёнок проводили в трёхэлектродной ячейке из электролита, содержащего 0,02 М H_2PtCl_6 , 0,002 М Na_3RhCl_6 и 0,1 М HCl , на многослойную подложку Pt/Ta/АОА/Al (АОА – анодный оксид алюминия) при комнатной температуре. Далее все потенциалы указаны относительно насыщенного (KCl) Ag/AgCl электрода сравнения. Электроосаждение сопровождается протеканием следующих реакций: $[\text{RhCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3-} + 3e^- = \text{Rh} + (6-n)\text{Cl}^- + n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{PtCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2-} + 4e^- = \text{Pt} + (6-n)\text{Cl}^- + n\text{H}_2\text{O}$. Потенциалы осаждения подбирали на основе циклических вольтамперограмм (ЦВА) с линейной разверткой потенциала, скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Площадь электроактивной поверхности оценивали с помощью ЦВА в растворе 0,5 М H_2SO_4 в интервале потенциалов [-0,25;1,2] В.

В ходе работы был определен интервал потенциалов осаждения однородных покрытий Pt-Rh [-0,4;-0,1] В. Все образцы имеют хорошую адгезию к подложке и не растрескиваются. По результатам атомно-силовой и растровой электронной микроскопии плёнки, полученные при -0,1 В и -0,2 В, плотные и гладкие (шероховатость (Rms) 14 нм и 16 нм, соответственно), без микроскопических особенностей и пор. При уменьшении потенциала электрокристаллизации образуются более рыхлые пленки с большей шероховатостью поверхности 34 нм для -0,3 В и 38 нм для -0,4 В, также на их поверхности формируются крупные частицы размером 0,5-1 мкм. Фактор шероховатости для полученной серии образцов составляет ~100, что говорит о высокоразвитой поверхности сплава. По данным РФА полученные плёнки Pt-Rh являются однофазными, а их состав лежит в пределах 11-20 ат. % Rh, что согласуется с данными рентгеноспектрального микроанализа.

Отжиг полученных пленок при температурах 700÷1100 °С в течение 12 ч показал, что рекристаллизация начинается при 700 °С и приводит к укрупнению частиц. При температуре 900 °С все частицы спекаются в более крупные, пленки становятся плотными. Микрочастицы, образовавшиеся на поверхности при осаждении, также рекристаллизуются, но при 700÷900 °С не сплавляются с плёнкой. При температурах 1000÷1100 °С плёнка теряет целостность, появляются макроскопические поры. Гладкие плёнки Pt-Rh могут быть получены с помощью электрокристаллизации при потенциалах от -0,1 до -0,2 В и последующего отжига при 900 °С, позволяющего добиться наиболее плотной микроструктуры. Полученные материалы перспективны для практического применения в качестве элементов микросистемной техники, работающих при высокой температуре.

Публикации студента:

<http://istina.msu.ru/profile/KlimenkoAA/>

1. Клименко А.А. *Электрохимическое получение Pt-Rh пленок*// **V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**. Москва, 2015.
2. Клименко А.А. *Электрохимическое получение Pt-Rh пленок: условия осаждения, состав, микроструктура*// **Материалы XXII международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2015»**. [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015, С.46, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
3. Boytsova O.V., Roslyakov I.V., Klimenko A.A., Napolskii K.S., Lukashin A.V. *A process of nanomachining a nanoporous anodized aluminum oxide by chemical photolithography for sensor applications*// **Abstracts of 4th International Conference on Nano-structures Self-assembly (NANOSEA 2012), Italy**. Rome, 2014. P. 97.
4. Бойцова О.В., Клименко А.А. *Анодный оксида алюминия для детектирования паров воды*// **IV Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии**. Москва, 2014, С. 21-22.
5. Клименко А.А. *Изучение адсорбции паров воды на пористый кантилевер из оксида алюминия*// **Материалы XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2014», секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы»**. [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014, С.60, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_29_2737.htm
6. O. Boytsova, A. Klimenko, K. Napolskii et al. *Nanomachining and design of array sensors on nanoporous alumina by chemical photolithography*// **Advanced metals, ceramics and composites, The 12-th China-Russia symposium on advanced materials and technologies (CRSAMT2013), Book of reports**. Yunnan Pub. Gr. Corp., Yunnan Sci. and Tech. Press, Kunming Kunming, China, 2013, V. 1, P. 18-21.
7. Клименко А.А. *Исследование резонансных характеристик кантилеверов на основе пористого оксида алюминия*// **Материалы XX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2013», секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы»**. [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С.70, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pdf
8. Клименко А.А., Бойцова О.В., Лебедев В.А., Симонов В.Н., Матисон Н.А. *Механические свойства пористых пленок на примере массивов кантилеверов из анодного оксида алюминия*// **V Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2013**. Сборник материалов ИМЕТ РАН Москва, 2013, С.131-132, http://files.imetran.ru/2013/Sbornik_NANO2013.pdf
9. Клименко А.А., Бойцова О.В., Лукашин А.В., Лебедев В.А. *Сенсор-кантилевер на основе пленок пористого оксида алюминия для детектирования паров воды*// **Полифункциональные химические материалы и технологии. Сборник тезисов**. Изд. Дом ТГУ, Томск, 2013, Т. 1, С. 163-164,
10. Клименко А.А. *Синтез и исследование массивов кантилеверов на основе пористого оксида алюминия*// **XXIII Менделеевская конференция студентов-химиков**. 2013. http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Materialy%20XXIII%20Mend%20konferentsii.doc
11. Boytsova O.V., Klimenko A.A., Kolesov D.V., Napolskii K.S. *Design and nanomachining of array sensors on nanoporous anodized aluminum oxide by chemical photolithography*// **Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4), 2012, Kish Island, I.R. Iran**. Sharif University of Technology, Iran, 2012, P. 1245.
12. Клименко А.А. *Получение массива кантилеверов на основе пористых пленок оксида алюминия с помощью химической фотолитографии*// **Материалы XIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ -2012», секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы»**. [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2012, С. 62, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf

Структурные и фазовые превращения анодного оксида алюминия при высоких температурах

Куратова Н.С.

Руководители: к.х.н, в.н.с. Напольский К.С., м.н.с. Росляков И.В.

Структура плёнок анодного оксида алюминия (АОА) может быть представлена в виде набора однородных по диаметру цилиндрических каналов с узким распределением расстояний между ними, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки. Подобная структура позволяет использовать плёнки АОА в качестве мембран для газоразделения и жидкостной фильтрации, матриц для получения анизотропных наноструктур различного состава и геометрии, а также в качестве носителей для катализаторов. Большинство из данных применений предъявляют высокие требования к химической инертности и термической стабильности мембран. Согласно литературным данным это может быть достигнуто путем кристаллизации плёнок анодного оксида алюминия в процессе отжига при высоких температурах.

Целью данной работы является исследование структурных и фазовых превращений анодного оксида алюминия при высоких температурах, а также поиск условий термообработки, не приводящих к деформации пористых мембран.

В настоящей работе пористые оксидные плёнки получали путем анодирования высокочистой (99,99 %) алюминиевой фольги толщиной 100 мкм при постоянном напряжении в диапазоне от 20 до 120 В. В качестве электролита использовали 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, охлажденную до температуры $\sim 1^\circ\text{C}$. Отжиг полученных образцов проводили на воздухе в муфельной печи в интервале температур от 250 до 1150 $^\circ\text{C}$.

По данным ИК-спектроскопии исходные плёнки АОА содержат анионы щавелевой кислоты, сорбированные стенками каналов в процессе анодирования. После отжига при 650 $^\circ\text{C}$ на ИК-спектрах появляется полоса поглощения, соответствующая молекулам CO_2 , образующимся при термическом разложении оксалат-анионов. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) АОА после отжига вплоть до температуры 650 $^\circ\text{C}$ остается рентгеноаморфным, как и исходные пленки. Отжиг в диапазоне температур от 750 $^\circ\text{C}$ до 950 $^\circ\text{C}$ приводит к кристаллизации смеси η - и θ - фаз Al_2O_3 и полному удалению из структуры примесей электролита, а при температуре выше 1050 $^\circ\text{C}$ АОА полностью переходит в α -фазу Al_2O_3 . Метод капиллярной конденсации азота показал, что кристаллизация и удаление примесей из структуры АОА сопровождается увеличением удельной площади поверхности материала до величины $\sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$ вследствие образования мезопор в стенках каналов. Однако при увеличении температуры выше 900 $^\circ\text{C}$ наблюдается спекание мезопор и уменьшение удельной площади поверхности.

Детальное исследование переходных процессов на стадии кристаллизации АОА и удаления примесей проводили путем изотермического отжига при температуре 780 $^\circ\text{C}$ с закалкой при различных степенях превращения. Анализ полученных образцов с помощью РФА, ИК-спектроскопии и метода капиллярной конденсации азота свидетельствуют, что кристаллизация АОА из аморфного состояния в смесь низкотемпературных фаз Al_2O_3 является первичным процессом, вызывающим удаление сорбированных примесей в процессе перестройки структуры. Удаление примесей из структуры, в свою очередь, приводит к формированию мезопор в стенках каналов и увеличению удельной площади поверхности материала.

Кинетика переходных процессов была изучена путем проведения термогравиметрических измерений при различных скоростях нагрева (2, 5, 20 и 50 К/мин). В результате анализа полученных данных в программе NETZSCH Thermokinetics процесс удаления примесей был описан в рамках модели двумерной диффузии. Значение энергии активации процесса составляет величину $\sim 400 \text{ кДж/моль}$ и увеличивается по мере

увеличения толщины стенок каналов. Таким образом, увеличение энергии активации процесса происходит за счет затруднения диффузии сорбированных ионов примесей в процессе их удаления из структуры при термическом разложении.

Стоит отметить, что кристаллизационный отжиг пленок анодного оксида алюминия приводит к скручиванию и растрескиванию первоначально ровных образцов вследствие неоднородности их структуры по толщине. Подобные деформации делают дальнейшее практическое использование АОО невозможным. Для борьбы с данным негативным явлением в настоящей работе предложено несколько взаимодополняющих методов: (i) отжиг со скоростью нагрева 1 К/мин с приложением нагрузки $\sim 0,1$ Н/см²; (ii) увеличение однородности структуры анодного оксида алюминия по толщине путем проведение двухстадийного анодирования или увеличения скорости развертки напряжения на первой стадии; (iii) фотолитографическое структурирование анодного оксида алюминия для уменьшения вклада краевых эффектов в механические деформации при отжиге.

Публикации студентки:

<http://istina.msu.ru/profile/kuratova/>

1. Куратова Н.С. *Структурные и фазовые превращения анодного оксида алюминия при высокой температуре* // Сборник тезисов докладов научной студенческой конференции студентов 4-ого курса ФНМ МГУ, Москва, 2015, С.64, http://www.nanometer.ru/2015/02/01/conference_461402.html.
2. Куратова Н.С., Росляков И.В., Напольский К.С., Колесник И.В. *Кинетика структурных и фазовых превращений анодного оксида алюминия при высоких температурах* // Сборник тезисов докладов XXXII Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике, Московская область, 2014, С.28, <http://www.chem.msu.ru/rus/ChemKin/2014/theses.pdf>.
3. Куратова Н.С., Росляков И.В., Напольский К.С. *Структурные и фазовые превращения в анодном оксиде алюминия при высоких температурах* // Сборник тезисов докладов XIII конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии», Звенигород, 2014, С.96, http://www.nanometer.ru/2014/12/13/konferencia_445928.html
4. Куратова Н.С. *Исследование поведения пористых пленок анодного оксида алюминия при высоких температурах* // Материалы XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2014», [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014, С.62, <http://lomonosov-msu.ru/rus/event/2200/>
5. Куратова Н.С. *Исследование поведения пористых пленок анодного оксида алюминия при высоких температурах* // Сборник тезисов докладов Менделеевского конкурса студентов-химиков, Волгоград, 2014, С.21, <http://www.chemeco.ru/mendeleev/>
6. Куратова Н.С., *Термическая стабильность пористых пленок анодного оксида алюминия* // Сборник тезисов докладов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", Москва, 2013, С.398, http://files.imetran.ru/2013/Sbornik_MolUch2013.pdf.

Атомная и электронная структура одностенных углеродных нанотрубок, модифицированных внедрением галогенидов 4d-металлов

Фалалеев Н.С.

Руководитель: к.х.н., доц. Елисеев А.А.

Уже более полвека развитие вычислительной техники происходит в полном соответствии с законом Мура, однако классическая полупроводниковая технология имеет физический предел экстенсивного развития, связанный с усилением вклада квантовых эффектов. В настоящее время разрабатываются альтернативные подходы: спиновая и оптическая электроника, квантовые вычислительные устройства. Однако исследования в этих областях носят скорее теоретический характер, и пока не предложены промышленные технологии, позволяющие реализовать такие подходы, и сегодня конечному потребителю, как и прежде, доступна лишь полупроводниковая техника. Большие перспективы в этой сфере открывает управление электронными свойствами одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ). Реализовать его можно путем заполнения внутренних каналов ОСНТ различными веществами. Таким образом возможно получить нанокompозит с заранее заданными свойствами, необходимыми для построения компонентов наноэлектронных устройств и цепей, диаметр которых не превышает 2 нм. В настоящий момент накоплен большой объем экспериментальных данных об изменении электронной структуры ОСНТ при заполнении различными веществами, тем не менее, закономерности, которым подчиняются эти изменения, изучены не до конца.

Целью данной работы является получение нанокompозитов одностенных углеродных нанотрубок, модифицированных внедрением галогенидов 4d-металлов, и исследование зависимостей изменения электронной и атомной структуры таких нанокompозитов от свойств интеркаллированного вещества. При исследовании ранее полученных нанокompозитов на основе ОСНТ с внедренными кристаллами AX_n (где A – Fe, K, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Tb; X – Cl, Br, I); PbX , SnX (X – S, Te); GeTe, FeSe были обнаружены общие закономерности изменения электронных свойств. Дальнейшее исследование, уточнение и подтверждение выявленных зависимостей также стало одной из целей данной работы.

Путем заполнения из расплава получены нанокompозиты на основе ОСНТ с внедренными кристаллами галогенидов 4d-металлов. Эффективность заполнения нанотрубок и структура одномерных кристаллов в их каналах исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 1). Изменение электронной структуры полученных нанокompозитов по сравнению с чистыми ОСНТ определено по данным спектроскопических методов: комбинационного рассеяния, оптического поглощения, рентгеновской фотоэлектронной, а также рентгеновской спектроскопии поглощения и испускания.

В данной работе показано формирование химической связи между внедренным в канал нанотрубки кристаллом и стенкой ОСНТ с образованием обобществленного электронного состояния. Для полученных нанокompозитов обнаружено сильное взаимодействие внедренного кристалла со стенками нанотрубок. Имеют место тенденции изменения электронной структуры, обнаруженные ранее для других серий нанокompозитов вида $X@OSNT$, а именно: сужение зазора между сингулярностями Ван Хова E_{11}^M и E_{22}^S , пропорциональное произведению сдвига $C1-s$ и степени заполнения нанотрубок, а также изменение ширины сингулярностей Ван Хова от относительного диаметра кристалла, интеркаллированного в ОСНТ. Такие изменения могут соответствовать уменьшению перекрытия p_z -орбиталей. Одной из причин данного

эффекта является формирование частичного заряда на внедренном нанокристалле, объясняемое наблюдаемым отклонением стехиометрии внедренного вещества от таковой для объемного соединения. При сопоставлении соотношений геометрических параметров выявлена зависимость степени заполнения канала ОСНТ от относительного диаметра внедренного кристалла.

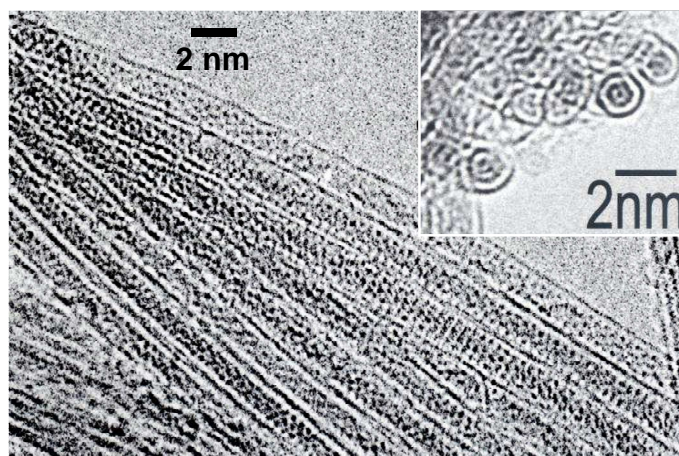


Рис. 2. ПЭМ изображение нанокompозита AgI@ОСНТ. Вставка – вид поперечного сечения заполненных ОСНТ.

Обобщая результаты, полученные в рамках данной работы и результаты, полученные ранее, можно сказать, что заполнение углеродных нанотрубок различными солями, проявляющими электрон-донорные или электрон-акцепторные свойства, позволяет предсказуемо менять электрофизические свойства нанокompозита путем подбора соединений для внедрения. По результатам исследований нанокompозитов обнаружено, что сужение зазоров между сингулярностями Ван Хофа прямо пропорционально эффективному заряду на стенке нанотрубки и относительному диаметру внедренного кристалла. Степень заполнения каналов ОСНТ линейно возрастает при увеличении относительно диаметра интеркаллированного кристалла. Найденные закономерности изменения электронных свойств в зависимости от природы внедряемого вещества позволяют предсказывать изменения электронной структуры ОСНТ при внедрении кристалла во внутренний канал.

Публикации студента:

<http://istina.msu.ru/profile/Falaleev/>

1. Фалалеев Н.С. Устройство для получения стереоскопических изображений одной камерой // патент РФ № 106765 U1, 20.07.2011
<http://www1.fips.ru/Archive/PAT/2011FULL/2011.07.20/DOC/RUNWU1/000/000/000/106765/document.pdf>
2. Фалалеев Н.С. Атомная и электронная структура одностенных углеродных нанотрубок, модифицированных внедрением галогенидов 4d-металлов. // **Сборник тезисов зимней конференции студентов 4 курса ФНМ МГУ**, Москва, 2015, С. 58, http://www.nanometer.ru/2015/02/01/conference_461402.html
3. Фалалеев Н.С. Заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок неорганическими соединениями // **Сборник тезисов докладов Менделеевского конкурса студентов-химиков**, Казань: 2013, С. 27, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Materialy_XXIII_Mend_konferentsii.doc
4. Фалалеев Н.С. Заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок неорганическими соединениями // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 181, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm