

ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ ВИЗУАЛИЗАЦИЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ ОТДЕЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ ИЗ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА В ТРЕКОВЫХ МЕМБРАНАХ

С. И. Кулик^{1,2}, И. Ю. Еремчев¹, П. Ю. Апель^{3,4}, Д. Л. Загорский⁵, А. В. Наумов^{1,6*}

УДК 535.372;620.3

¹ Институт спектроскопии Российской АН,

108840, Москва, Троицк, ул. Физическая, 5, Россия; e-mail: naumov@isan.troitsk.ru

² Швейцарский федеральный технологический институт, Лозанна, Швейцария

³ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

⁴ Государственный университет “Дубна”, Дубна, Россия

⁵ Институт кристаллографии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” Российской АН, Москва, Россия

⁶ Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

(Поступила 28 апреля 2018)

Методами флуоресцентной наноскопии осуществлена прямая визуализация адсорбции отдельных коллоидных квантовых точек диаметром ~10 нм (сферические полупроводниковые нанокристаллы типа ядро/оболочка CdSeS/ZnS, функционализированные органическими лигандами из олеиновой кислоты) в нанопорах ядерного фильтра (трековая мембрана из полипропилена с порами диаметром ~500 нм). Показано, что при прохождении коллоидного толуольного раствора через поры мембраны наночастицы полностью задерживаются на глубине 10 мкм.

Ключевые слова: ультрафильтрация, мембрана, полимер, ядерный фильтр, нанопора, наночастица, квантовая точка, CdSe, люминесценция, микроскопия, наноскопия, коллоидный раствор, олеиновая кислота, источник одиночных фотонов, источник перепутанных фотонов.

The direct imaging of adsorption of single colloidal quantum dots with a diameter of ~10 nm (spherical semiconductor core-shell nanocrystals of CdSeS/ZnS functionalized with organic oleic acid ligands) in nanopores of a nuclear filter (a track polypropylene membrane with the pores diameter of ~500 nm) has been realized using fluorescence nanoscopy. It is shown that the nanoparticles are completely retained at a depth of 10 μm when the colloidal solution passes through the membrane pores.

Keywords: ultrafiltration, membrane, polymer, nuclear filter, nanopore, nanoparticle, quantum dot, CdSe, luminescence, microscopy, nanoscopy, colloidal solution, oleic acid, single photon source, entangled photon source.

Введение. Современные технологии предъявляют новые требования к методам и инструментам характеристики новых материалов, структур и устройств на их основе. Среди актуальных задач следует выделить развитие методов оперативной диагностики структуры и динамических процессов с нанометровым пространственным разрешением. Высокий потенциал при решении подобных задач демонстрируют методы дальнеполевой флуоресцентной микроскопии сверхвысокого пространственного разрешения (наноскопии) [1—5]. В основе методов оптической наноскопии лежит то обстоятельство, что точность восстановления пространственных координат точечного источника света (молекулы, нанокристалла) при детектировании его флуоресцентного изображения с помощью дальнеполевого микроскопа, оснащенного высокочувствительным матричным детектором (ПЗС- и КМОП-

FLUORESCENCE IMAGING OF ULTRAFILTRATION OF SINGLE NANOPARTICLES FROM COLLOID SOLUTION IN TRACK MEMBRANES

S. I. Kulik^{1,2}, I. Yu. Eremchev¹, P. Yu. Apel^{3,4}, D. L. Zagorski⁵, A. V. Naumov^{1,6,*} (¹ Institute for Spectroscopy of the Russian Academy of Sciences, 5 Fizicheskaya Str., Moscow, Troitsk, 108840, Russia; e-mail: naumov@isan.troitsk.ru; ² École Polytechnique Fédérale De Lausanne, Lausanne, Switzerland; ³ Joint Institute for Nuclear Researches, FLNR, Dubna, Russia; ⁴ State University “Dubna”, Dubna, Russia; ⁵ Shubnikov Crystallography Institute, Moscow, Russia; ⁶ Moscow State Pedagogical University, Moscow, Russia)

камера), определяется только отношением сигнал/шум регистрируемой люминесценции, полным количеством собранных фотонов и стабильностью установки [6, 7]. Компьютерный анализ флуоресцентного изображения с учетом аппаратной функции точечного источника в современном эксперименте дает точность восстановления поперечных координат излучателя вплоть до нескольких нанометров при детектировании нескольких тысяч фотонов.

Развиваемые с середины 2000-х гг. методы оптической наноскопии превосходно зарекомендовали себя в биофизике и науках о жизни [2], однако широкого прикладного использования в материаловедении пока не получили. В то же время, без сомнения, наноскопия обладает высоким потенциалом в современном материаловедении и нанотехнологиях. Так, например, может быть осуществлена визуализация упаковки полимерных цепей в композитных материалах и полимерных смесях [8]. Последовательно-параллельное детектирование спектров и изображений множества отдельных маркерных молекул при криогенных температурах [9] позволяет визуализировать в нанометровом масштабе дефекты и трещины в структуре молекулярных кристаллов и органических стекол, а также исследовать микроскопическую природу локальных динамических процессов в твердых средах [10, 11]. Более того, модификация аппаратной функции точечного источника с использованием инструментов адаптивной оптики позволяет осуществлять трехмерную наноскопию структуры и динамики твердых пленок [12, 13].

Методы наноскопии имеют дело с различными точечными излучателями, среди которых особое место занимают полупроводниковые нанокристаллы — квантовые точки (КТ) (см., например, [14]). Возможность манипулирования спектрально-люминесцентными свойствами КТ за счет изменения их геометрических параметров, высокий квантовый выход люминесценции и фотостабильность, а также наличие эффекта мерцающей люминесценции [15, 16] делают КТ удобным маркерным материалом.

Одна из актуальных материаловедческих задач, где востребована наноскопия, — диагностика пористых материалов и визуализация процессов движения в таких структурах различных, в том числе коллоидных, растворов. Понимание микро/наноскопической природы процессов адсорбции наночастиц и отдельных молекул в порах открывает новые возможности при разработке пористых мембран, адсорбентов, а также методов синтеза наноструктурированных композитных материалов для различных приложений. В [17] показаны уникальные возможности манипулирования фотофизическими характеристиками композита на основе коллоидных полупроводниковых нанокристаллов (КТ), внедренных в фотонные кристаллы на основе пористого кремния. При этом вопрос об ультрафильтрации коллоидного раствора КТ через пористую среду остается открытым.

Среди пористых материалов, получивших широкое распространение в мембранных процессах разделения, особое место занимают трековые мембраны (ТМ) — полимерные пленки толщиной 6—25 мкм с множеством идентичных сквозных отверстий микронного или субмикронного диапазона (диаметры пор от 15 нм до 20 мкм) [18]. Особенность ТМ состоит в том, что отверстия (поры) имеют правильную, чаще всего цилиндрическую форму, могут быть параллельны друг другу, ориентированы перпендикулярно поверхности или наклонены под заданными углами к поверхности. Другая особенность — варьируемая в широких пределах поверхностная плотность пор (количество отверстий на единицу площади), которая определяется условиями облучения пленки тяжелыми ионами на первой стадии технологического процесса и может составлять от 10^4 до 10^{10} пор/см². В зависимости от типа используемого полимера процесс изготовления ТМ представляет собой промышленную технологию либо лабораторную методику [19]. Процесс включает в себя два основных этапа — облучение пленки ускоренными ионами и последующее химическое травление облученной пленки. На первом этапе в пленке образуются так называемые латентные треки (следы радиационного повреждения), на втором — сквозные поровые каналы на месте латентных треков. Условия химического травления определяют поперечные размеры, а также форму каналов.

В силу особенностей поровой системы (калиброванные поры в плоской мембране) ТМ часто используются в качестве эталонных микрофильтров или модельных нано- и микропористых материалов. Последние применяются, в частности, для матричного синтеза наноразмерных структур (нанопроволок). Как для процессов мембранного разделения, так и для техники выращивания нанопроволок важную роль играет понимание механизмов транспорта жидкостей, электролита и взвешенных нано- и микрочастиц в каналах указанных размеров. Вследствие этого изучение возможности субдифракционной визуализации процесса прохождения жидкости и взвешенных наночастиц по порам ТМ, а также адсорбции наночастиц из коллоидного раствора в порах мембраны представляется весьма актуальным.

С точки зрения развития методов флуоресцентной наноскопии ТМ являются идеальным модельным объектом. Дело в том, что в большом количестве междисциплинарных приложений требуется решать задачу визуализации наноразмерных излучателей в пористых средах (наука о полимерах, биофизика, оптоэлектроника, нанотехнологии). ТМ может быть изготовлена из полимера с необходимой степенью очистки от паразитных примесей, имеющего спектральные характеристики (спектры поглощения и люминесценции), существенно отличающиеся от соответствующих свойств флуоресцентных зондов, а также заданные материальные характеристики. Толщина мембраны, размер, ориентация и плотность пор также могут быть калиброваны, что на начальном этапе обеспечит независимый контроль получаемых результатов. Методы флуоресцентной наноскопии позволяют решать принципиально новые задачи, связанные, например, с прояснением микроскопической природы аморфизации поверхности пор, процессов адсорбции нанообъектов в пористых средах. Так, понимание механизмов адсорбции КТ в порах позволило бы создавать управляемым образом нанокомпозиции на основе пористых материалов. В настоящее время интерес к исследованию поведения наносuspensions претерпевает бурный рост. Активно изучаются процессы диффузии, агрегации, сорбции наночастиц и их проникновение в пористые матрицы.

Так, в [20] для измерения концентрации при фильтрации модельных золотых наносфер использовались три различных жидкостных метода, показавших сопоставимые результаты. Те же авторы в [21] исследовали фильтрацию латексных частиц (с различной концентрацией) экспериментальными и теоретическими методами. Транспортные характеристики определялись соотношением адгезивных и гидродинамических взаимодействий, большую роль играет взаимодействие наночастиц с поверхностью пор. В [22] показано, что изменение свойств стенок пор (вызываемое обработкой УФ излучением) приводит к изменению взаимодействия с ионами меди, которые при этих условиях превращались в нейтральные наночастицы. В [23, 24] ТМ применялись для решения актуальной задачи — очистки водорода от различных примесей. Оценивалось увеличение эффективности очистки за счет осаждения наночастиц палладия на стенки пор. Распределение частиц внутри пор оценивалось методом электронной микроскопии. В [25] проведены эксперименты по фильтрации частиц — КТ размером ~10 нм, а также наночастиц золота (до 50 нм) и оксида кремния (150 нм) на мембранах с различным диаметром пор (50—400 нм). Показано, что “ситовый” механизм фильтрации (отделение частиц с размерами, большими размеров пор) работает в основном в случае частиц среднего и крупного размера. Для малых частиц (размером значительно меньше диаметра пор мембраны) основным механизмом задержания является “диффузионное осаждение” (адсорбция на стенках пор). В последние годы значительное внимание стало уделяться экспериментальному наблюдению поведения отдельных микро- и наночастиц в порах сложноструктурированных материалов [26—30]. Наконец, исследование спектральных характеристик одиночных квантовых излучателей открывает путь к изучению структурных и динамических характеристик стенок пор в нанометровом размерном масштабе, что представляет отдельный интерес. Так, известно, что мембраны применяются для матричного синтеза металлических наноструктур [31, 32]. При этом процесс миграции иона под действием электрического поля зависит от многих параметров, в частности от взаимодействия иона со стенками поровых каналов.

В данной работе представлен принципиально новый подход, позволяющий изучить характер прохождения жидкости и отфильтровываемых частиц на наноуровне, т. е. наблюдать за отдельными частицами в порах ТМ. Осуществлены эксперименты по прямой флуоресцентной визуализации адсорбции коллоидных полупроводниковых нанокристаллов (КТ) оболочечного типа CdSeS/ZnS в порах полипропиленовой ТМ.

Эксперимент. В качестве флуоресцирующих маркеров использованы легированные коллоидные КТ (Sigma Aldrich, CdSeS/ZnS, диаметр ~6 нм без учета стабилизирующей оболочки, положение максимума люминесценции 630 нм). Наличие переходной области между излучающим ядром и оболочкой из широкозонного полупроводника обеспечивает увеличенную фотостабильность КТ. Снаружи КТ покрыты органическими лигандами (олеиновая кислота) для придания коллоидной стабильности и дополнительной фотостабильности за счет пассивации оборванных химических связей на поверхности. Общий диаметр КТ с лигандами ~10 нм.

Исследование приобретает особый интерес в связи с тем, что агломерирование КТ и их взаимодействие с окружающей средой определяются главным образом лигандами из олеиновой кислоты — соединения, широко распространенного в природе и используемого в современной промышленности и технологиях (основа смазочных материалов, стабилизаторов, пластификаторов).

Для исследования и визуализации процесса ультрафильтрации и адсорбции наночастиц из коллоидного раствора в пористых материалах использованы ТМ, изготовленные из полипропиленовой пленки. Пленку Torayfan T2372 (Toray, Japan) толщиной 10 мкм облучали ускоренными ионами ксенона с энергией 125 МэВ на ускорителе У-300 лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна). Далее пленку обрабатывали раствором хромового ангидрида (250 г/л) в 40 %-ной серной кислоте при температуре 80 °С до формирования пор диаметром ~500 нм. Плотность пор 10^8 см^{-2} . Полученные ТМ заполнялись низкоконцентрированным коллоидным раствором КТ CdSeS/ZnS в толуоле (концентрация 10^{-7} мг/мл).

Отметим, что на начальном этапе работы были предприняты попытки визуализации КТ в ТМ из поликарбоната и полиэтилентерефталата, однако зарегистрировать изображения одиночных КТ в этих образцах не удалось. В обоих случаях ТМ при освещении лазерным источником на длине волны $\lambda = 532 \text{ нм}$ заметно люминесцировали в широком спектральном диапазоне. Устранить паразитную люминесценцию не удалось даже при использовании дополнительных методов очистки ТМ (чистка в сверхкритическом газе, фотообесцвечивание путем предварительного облучения ТМ лазерным излучением на $\lambda = 532 \text{ нм}$ интенсивностью $>10 \text{ кВт/см}^2$).

При постановке эксперимента по визуализации процесса ультрафильтрации необходимо быть уверенными, что раствор КТ будет проникать на другую сторону мембраны только через поры. Для того чтобы исключить возможность обтекания раствора вокруг исследуемой части мембраны, сконструирована специальная шахта-держатель (рис. 1). На конец внутреннего цилиндра 3 (наконечник пипетки-дозатора) натягивается трековая мембрана 1, которая фиксируется кольцевым зажимом 2. Эта конструкция позволяет удерживать мембрану в плоском состоянии и исключить возможность обтекания раствора вокруг образца. Далее наконечник с мембраной помещают в цилиндр 4, приклеенный к покровному стеклу, плотно прижимая мембрану к поверхности стекла. Таким образом, образец ТМ оказывается зафиксирован в горизонтальном положении и доступен сверху для капли коллоидного раствора квантовых точек 6. Тонкий слой раствора 7 постепенно проникает в ТМ, расположенную в поле зрения инвертированного оптического эпифлуоресцентного микроскопа с объективом 8.

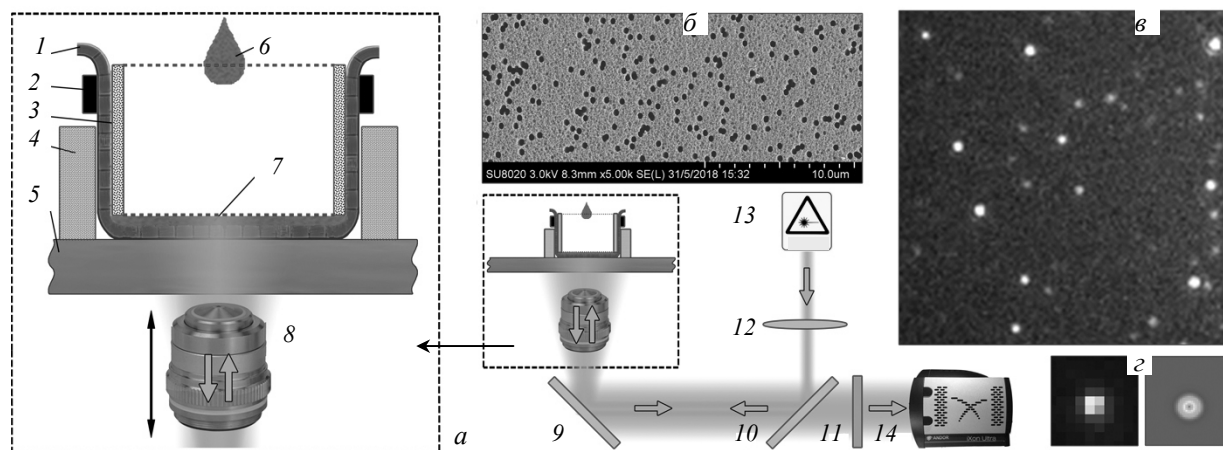


Рис. 1. Общая схема установки (а): 1 — трековая мембрана; 2 — обжимное кольцо; 3 — внутренний цилиндр; 4 — внешний цилиндр, приклеенный к покровному стеклу микроскопа; 5 — покровное стекло микроскопа; 6 — поступающий для исследования коллоидный раствор квантовых точек; 7 — тонкий слой раствора, поступающий в пористый материал; 8 — светосильный объектив эпифлуоресцентного инвертированного микроскопа, закрепленный на пьезосканируемом трансляторе; 9 — поворотное (сканирующее) зеркало; 10 — дихроичное зеркало; 11 — интерференционный светофильтр; 12 — эпиплинза; 13 — лазер; 14 — ПЗС-камера; б — изображение поверхности исследуемой трековой мембраны, полученное с использованием растрового электронного микроскопа, в — кадр с зарегистрированными изображениями квантовых точек; г — изображение одиночной квантовой точки и его аппроксимация двумерной функцией Гаусса

Как известно, разрешение классического оптического микроскопа ограничено дифракционным пределом Аббе, который не позволяет в дальнем поле различить объекты, разделенные расстоянием $< \lambda/2NA$, где NA — числовая апертура объектива микроскопа, λ — длина волны излучения. При визуализации одиночного точечного излучателя его изображение описывается соответствующей микроскопу аппаратной функцией. Знание аппаратной функции позволяет восстановить положение источника с намного большей точностью, чем это определено пределом Аббе: точность восстановления пространственных координат зависит главным образом от полного числа собранных фотонов, т. е. в конечном счете определяется отношением сигнал/шум регистрируемой люминесценции. В простейшем случае идеального точечного источника аппаратная функция описывается функцией Эйри, которая с высокой точностью может быть аппроксимирована двумерной функцией Гаусса, что обеспечивает нанометровую точность восстановления поперечных (в плоскости тонкопленочного образца) координат.

Важно отметить, что для достижения нанометровой точности восстановления координат точечных излучателей необходимо обеспечить раздельную регистрацию их свечения в пределах любого из объемов образца, ограниченных дифракционным пределом. Такое раздельное детектирование достигается за счет использования эффекта мерцания (обратимого стохастического перехода излучателя в безызлучательное состояние) и/или эффекта фотоактивированного обесцвечивания люминесцентных меток с помощью специального второго лазера. На этой основе разработаны техники флуоресцентной микроскопии сверхвысокого пространственного разрешения [33].

В то же время из анализа дифракционного изображения одиночного точечного источника нельзя определить с высокой точностью продольную пространственную координату. Разрешение по аксиальному направлению в типичных случаях не может быть лучше нескольких сотен нанометров и определяется в первом приближении глубиной резкости объектива микроскопа, т. е. зависит от числовой апертуры микрообъектива и длины волны излучения.

Для реализации трехмерной микроскопии сверхвысокого разрешения предложены различные подходы, позволяющие решить вышеописанные проблемы и достичь точности восстановления продольной (вдоль оптической оси микроскопа) координаты, сравнимой с поперечными координатами. Существует несколько подходов, основанных на модификации функции рассеяния точечного источника с помощью искусственного добавления астигматизма в оптическую систему микроскопа [34], использования двух фокусных плоскостей в схеме регистрации сигнала [35], интерференционные методики [36] и, наконец, с помощью аппаратного изменения функции рассеяния точечного источника, основанной на принципе спиральных пучков [12, 13]. В последнем случае функция рассеяния точечного источника модифицируется с помощью специально рассчитанной фазовой маски, загружаемой в пространственный фазовый модулятор, через который пропускается детектируемое люминесцентное излучение от точечных источников света. В результате преобразования в таком (правильно рассчитанном) дифракционном оптическом элементе можно получить стабильные спиральные световые пучки, что приводит к возникновению в плоскости регистрации микроскопа двулепестковых флуоресцентных изображений точечного излучателя. Модифицированное изображение поворачивается относительно общего центра при передвижении точечного объекта вдоль оптической оси. Данный вид функции рассеяния точечного источника и техника в целом называются биспиральной функцией рассеяния точечного источника (double helix point spread function (DHPSF)). Калибровка такого преобразования — сопоставление угла поворота и перемещения (вдоль z -координаты), например, с помощью пьезосканируемой подвижки — позволяет в дальнейшем определять глубину залегания (z -координату) точечного объекта с нанометровой точностью.

В данной работе глубина залегания отдельных адсорбированных наночастиц и их агрегатов определена путем прецизионного перемещения микрообъектива (Melles Griot 40× 0.6NA) микроскопа с помощью пьезосканируемого транслятора, размещенного в туррете инвертированного оптического микроскопа Nikon Diaphot. Для позиционирования использован пьезоподвижный транслятор с контроллером EG100 Stage Controller (Nano Scan Technology) (точность позиционирования 0.6 нм).

Возбуждение люминесценции КТ осуществлялось в эпилюминесцентной схеме излучением одностороннего непрерывного лазера Coherent Verdi V6 на $\lambda = 532$ нм. Дихроичный делитель (Thorlabs DMLP605, пропускание $>97\%$ для естественно поляризованного света на $\lambda = 630$ нм, отражение $>98\%$) позволяет спектрально разделить возбуждающее и регистрируемое излучения.

Люминесцентное излучение КТ из фокальной плоскости собиралось тем же объективом. Для отделения флуоресцентного излучения от рассеянного лазерного и улучшения контрастности изобра-

жения перед камерой устанавливался набор интерференционных фильтров (Thorlabs FELH 600, Semrock SR628/32) с полосой пропускания, соответствующей излучению используемых коллоидных КТ (максимум спектра люминесценции $\lambda = 630$ нм). Люминесцентные изображения отдельных КТ и их агломератов регистрировались высокочувствительной охлаждаемой ПЗС-камерой с электронным размножением (Andor Ixon Ultra EM CCD).

Результаты и их обсуждение. Коллоидный водный раствор КТ пропусклся описанным выше образом через пропиленовую мембрану. Раствор постепенно проникал через поры, при этом КТ либо задерживались на поверхности мембраны, либо оседали (адсорбировались) в порах. После выдерживания образца в течение нескольких минут растворитель (толуол) полностью испарялся и исследования проводились с ТМ, в порах которой в результате ультрафильтрации на различной глубине адсорбировались КТ.

С помощью эпилюминесцентного микроскопа зарегистрированы люминесцентные изображения одного и того же участка образца (поперечные размеры 100×100 мкм) на различных глубинах фокусировки по всей толщине пленки с шагом 500 нм. На каждой глубине для улучшения статистической достоверности результата регистрировались 45 кадров с экспозицией 100 мс. С использованием специально разработанного программного обеспечения проводилась обработка данных, в результате которой в каждом кадре были распознаны изолированные флуоресцентные изображения локализованных КТ или их агломераций. В основе оригинального алгоритма распознавания изображений лежит техника, включающая в себя предварительную фильтрацию шумовой подставки, поиск локальных максимумов интенсивности и аппроксимацию локализованных изображений с использованием алгоритма Левенберга—Марквардта [9, 37].

В первом приближении можно рассматривать одиночный флуорофор как точечный излучатель с идеальной диаграммой направленности излучения в полный телесный угол 4π стерадиан. В этом случае флуоресцентное изображение представляет собой диск Эйри, а поперечные координаты вычисляются (в самом простом случае) путем аппроксимации зарегистрированного распределения интенсивности излучения в пределах флуоресцентного изображения двумерной функцией Гаусса:

$$f(x, y) = f_0 + (A/\Gamma) \exp(-(x - x_c)^2/\Gamma^2) \exp(-(y - y_c)^2/\Gamma^2), \quad (1)$$

где f_0 — шумовая подставка, включающая в себя шумы детектора, паразитные засветки, нерезонансно возбужденную флуоресценцию и т. д.; A — амплитуда сигнала; Γ — ширина аппаратной функции излучателя; x_c, y_c — искомые координаты центра изображения источника излучения. Всего получены данные для 20 слоев.

На рис. 2 показаны распознанные изображения для трех глубин фокусировки (по отношению к поверхности мембраны): 6, 7.5 и 9 мкм. Положение каждого кружка определяется восстановленными координатами КТ, а диаметр — шириной аппаратной функции Γ (см. формулу (1)). Видно, что с удалением от поверхности мембраны обнаруживается все меньшее количество адсорбированных КТ, т. е. по мере прохождения сквозь мембрану отдельные наночастицы инфильтруются.

Зависимость количества зарегистрированных КТ от глубины показана на рис. 3. Как видно, она убывающая. Следует отметить, что первые три точки предлагается интерпретировать как наличие множества КТ (агломератов КТ) на/вблизи поверхности мембраны, т. е. зарегистрированные на глубинах до 2 мкм точки являются дефокусированным изображением самых ярких КТ на поверхности мембраны.

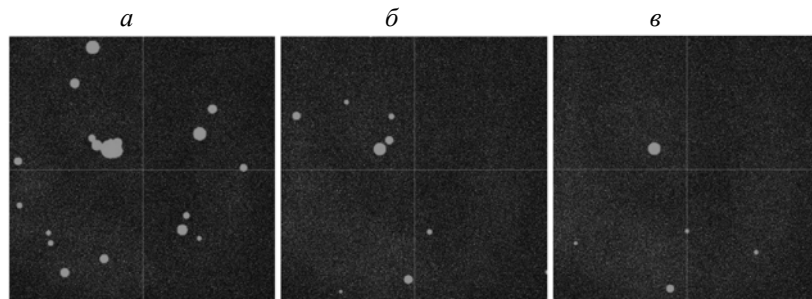


Рис. 2. Распознанные изолированные флуоресцентные изображения отдельных квантовых точек CdSeS/ZnS и их агломератов в порах полипропиленовой трековой мембраны на глубине 6 (а), 7.5 (б) и 9 мкм (в) от поверхности пленки

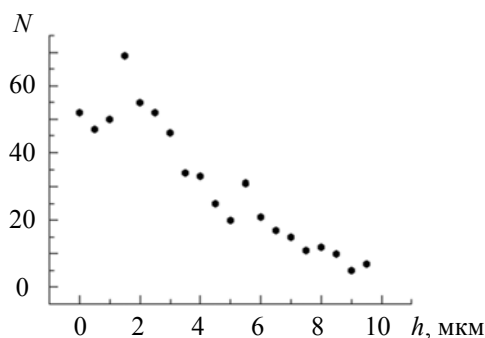


Рис. 3. Зависимость количества N зарегистрированных частиц CdSeS/ZnS от глубины проникновения h в полипропиленовой трековой мембране на площади $100 \times 100 \text{ мкм}^2$

Разработанная техника представляет интерес как для понимания механизмов ультрафильтрации наночастиц в пористых материалах, так и для разработчиков новых гибридных композитных материалов на основе пористых сред, легированных наночастицами. Задача фиксации наночастиц в/на нанопористой подложке возникает, например, при разработке высокочувствительных мембран-сенсоров [38], каталитических мембран и мембран для газоразделения [22—24]. При ультрафильтрации коллоидных суспензий задержка наночастиц мембраной может происходить за счет различных механизмов, вследствие чего они локализуются либо на поверхности, либо на различных участках порового канала [21, 25].

Неразрушающий метод контроля распределения наночастиц по толщине мембраны, а также между поверхностью и поровым объемом может оказаться весьма полезным и информативным в исследованиях данных процессов. Отдельно следует отметить, что пористые мембранные материалы позволяют создавать агрегаты КТ с заданным количеством наночастиц, что открывает возможность синтеза парных (тройных и т. п.) взаимодействующих излучающих центров, а именно, выявление закономерностей ультрафильтрации коллоидных КТ в порах мембраны позволит подобрать их параметры (соотношение размеров, материал мембраны и лигандной оболочки нанокристаллов, растворитель) таким образом, чтобы максимизировать вероятность фиксации в отдельных порах заданного количества КТ на известном расстоянии друг от друга. При этом плотность пор можно подобрать так, чтобы внутри объема, ограниченного дифракционным пределом, находилась, как правило, одна пора. Подобная технология принципиально важна для решения одной из основных задач квантовой оптики — создания управляемых источников неклассического света на основе одиночных квантовых излучателей и их малых ансамблей.

Закключение. Продемонстрирована возможность прямой визуализации ультрафильтрации функционализированных лигандными оболочками полупроводниковых нанокристаллов из коллоидного толуольного раствора в нанопорах трековой мембраны с использованием техники флуоресцентной микроскопии сверхвысокого пространственного разрешения. Флуоресцентные изображения отдельных нанокристаллов (квантовых точек) и их агрегатов регистрируются в эпилюминесцентной схеме на разных глубинах в толще трековой мембраны после ультрафильтрации и полного испарения растворителя. В случае полипропиленовой мембраны с диаметром пор $\sim 500 \text{ нм}$ визуализирована адсорбция квантовых точек размерами $\sim 10 \text{ нм}$ вплоть до глубины 10 мкм .

Экспериментальные работы по развитию методов детектирования отдельных полупроводниковых квантовых точек и их агрегатов поддержаны грантом Российского научного фонда (17-72-20266). Подготовка и электронная микроскопия мембран частично проводилась в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26).

- [1] M. Orrit. *Nature Photonics*, **8**, N 12 (2014) 887—888
- [2] E. Betzig. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, N 28 (2015) 8034—8053
- [3] S. W. Hell. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 28 (2015) 8054—8066
- [4] W. E. Moerner. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, N 28 (2015) 8067—8093
- [5] M. Orrit, G. Evans, T. Cordes, I. Kratochvilova, W. Moerner, L.-M. Needham, S. Sekatskii, Y. Vainer, S. Faez, V. Vedral, H. Prabal Goswami, A. Clark, A. J. Meixner, L. Piatkowski,

- V. Birkedal, V. Sandoghdar, G. M. Skinner, W. Langbein, J. Du, F. Koberling, J. Michaelis, F. Shi, R. Taylor, A. Chowdhury, B. Lounis, N. van Hulst, P. El-Khoury, L. Novotny, J. Wrachtrup, T. Farrow, A. Naumov, M. Gladush, R. Hanson. *Faraday Discuss.*, **184** (2015) 275—303
- [6] A. M. van Oijen, J. Kohler, J. Schmidt, M. Muller, G. J. Brakenhoff. *Chem. Phys. Lett.*, **292**, N 1-2 (1998) 183—187
- [7] K. I. Mortensen, L. S. Churchman, J. A. Spudich, H. Flyvbjerg. *Nature Methods*, **7**, N 5 (2010) 377—381
- [8] S. W. Hell. *Science*, **316**, N 5828 (2007) 1153—1158
- [9] A. B. Наумов. УФН, **183**, № 6 (2013) 633—652 [A. V. Naumov. *Phys. Uspekhi*, **56**, N 6 (2013) 605—622]
- [10] A. V. Naumov, A. A. Gorshelev, Y. G. Vainer, L. Kador, J. Kohler. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, N 5 (2009) 9747—9750
- [11] I. Y. Eremchev, Y. G. Vainer, A. V. Naumov, L. Kador. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, N 5 (2011) 1843—1848
- [12] S. R. P. Pavani, M. A. Thompson, J. S. Biteen, S. J. Lord, N. Liu, R. J. Twieg, R. Piestun, W. E. Moerner. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **106**, N 9 (2009) 2995—2999
- [13] A. V. Naumov, I. Y. Eremchev, A. A. Gorshelev. *Eur. Phys. J. D*, **68**, N 11 (2014) 348
- [14] Y. Wang, G. Fruhwirth, E. Cai, T. Ng, P. R. Selvin. *Nano Lett.*, **13**, N 11 (2013) 5233—5241
- [15] I. S. Osad'ko, I. Y. Eremchev, A. V. Naumov. *J. Phys. Chem. C*, **119**, N 39 (2015) 22646—22652
- [16] I. Y. Eremchev, I. S. Osad'ko, A. V. Naumov. *J. Phys. Chem. C*, **120**, N 38 (2016) 22004—22011
- [17] D. S. Dovzhenko, I. L. Martynov, P. S. Samokhvalov, I. S. Eremin, G. E. Kotkovskii, I. P. Sipailo, A. A. Chistyakov. In “Nanophotonics V”, Ed. D. L. Andrews, J. M. Nunzi, A. Ostendorf, SPIE – Int. Soc. Opt. Eng., Bellingham, p. Unsp 91263o (2014)
- [18] П. Ю. Апель, С. Н. Дмитриев. Трековые мембраны, в “Мембраны и мембранные технологии”, под ред. А. Б. Ярославцева, Москва, Научный мир (2013) 126
- [19] P. Apel. *Radiat. Measur.*, **34**, N 1-6 (2001) 559—566
- [20] H. Lee, S. C. Chen, C. Kim, E. Westenburg, S. I. Moon, D. Y. H. Pui. *Separat. Purificat. Technol.*, **184** (2017) 34—42
- [21] H. Lee, D. Segets, S. Suss, W. Peukert, S. C. Chen, D. Y. H. Pui. *J. Membrane Sci.*, **524** (2017) 682—690
- [22] I. V. Korolkov, O. Guven, A. A. Mashentseva, A. B. Atici, Y. G. Gorin, M. V. Zdorovets, A. A. Taltenov. *Radiat. Phys. Chem.*, **130** (2017) 480—487
- [23] R. Kumar, Kamakshi, M. Kumar, K. Awasthi. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, N 22 (2017) 15203—15210
- [24] Kamakshi, R. Kumar, V. K. Saraswat, M. Kumar, K. Awasthi. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, N 25 (2017) 16186—16194
- [25] S. C. Chen, D. Segets, T. Y. Ling, W. Peukert, D. Y. H. Pui. *J. Membrane Sci.*, **497** (2016) 153—161
- [26] D. Pedone, M. Langecker, G. Abstreiter, U. Rant. *Nano Lett.*, **11**, N 4 (2011) 1561—1567
- [27] S. Pagliara, S. L. Dettmer, U. F. Keyser. *Phys. Rev. Lett.*, **113**, N 4 (2014)
- [28] S. Pagliara, S. L. Dettmer, K. Misiunas, L. Lea, Y. Tan, U. F. Keyser. *Eur. Phys. J. Special Top.*, **223**, N 14 (2014) 3145—3163
- [29] S. L. Dettmer, S. Pagliara, K. Misiunas, U. F. Keyser. *Phys. Rev. E*, **89**, N 6 (2014)
- [30] S. L. Dettmer, U. F. Keyser, S. Pagliara. *Rev. Sci. Instrum.*, **85**, N 2 (2014)
- [31] C. R. Martin. *Science*, **266**, N 5193 (1994) 1961—1966
- [32] А. Д. Давыдов, В. М. Волгин. *Электрохимия*, **52**, № 9 (2016) 905—933 [A. D. Davydov, V. M. Volgin. *Russ. J. Electrochem.*, **52**, N 9 (2016) 806—831]
- [33] E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, H. F. Hess. *Science*, **313**, N 5793 (2006) 1642—1645
- [34] B. Huang, W. Q. Wang, M. Bates, X. W. Zhuang. *Science*, **319**, N 5864 (2008) 810—813
- [35] M. F. Juette, T. J. Gould, M. D. Lessard, M. J. Mlodzianoski, B. S. Nagpure, B. T. Bennett, S. T. Hess, J. Bewersdorf. *Nature Methods*, **5**, 6 (2008) 527—529
- [36] G. Shtengel, J. A. Galbraith, C. G. Galbraith, J. Lippincott-Schwartz, J. M. Gillette, S. Manley, R. Sougrat, C. M. Waterman, P. Kanchanawong, M. W. Davidson, R. D. Fetter, H. F. Hess. *Proc. Nat. Acad. Sci. Am.*, **106**, N 9 (2009) 3125—3130
- [37] А. А. Баев, А. А. Роженов, И. Ю. Еремчев, А. В. Наумов. *Изв. РАН. Сер. физ.*, (2018) в печати
- [38] О. В. Криставчук, И. В. Никифоров, В. И. Кукушкин, А. Н. Нечаев, П. Ю. Апель. *Коллоидн. журн.*, **79** (2018) 596—605