ДНК-ОРИГАМИ САМОСБОРКА И АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРФОРИРОВАННЫХ НАНОПЛАСТИН В УСЛОВИЯХ СПОНТАННОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ОДИНОЧНЫХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

© 2025 г. А. И. Аржанов^{1, 2, *}, М. Е. Степанов¹, Т. В. Егорова¹, К. А. Магарян¹, Р. А. Акасов¹, Е. В. Хайдуков², А. В. Наумов^{1, 2}

¹Московский педагогический государственный университет, Москва, 119435, Россия ²Физический институт имени П.Н. Лебедева, Троицкое обособленное подразделение, Троицк, 108840, Россия

*e-mail: arhznaov.artyom@gmail.com

Поступила в редакцию 21.08.2025 г. После доработки 24.09.2025 г. Принята к публикации 25.09.2025 г.

Современные технологии фотоники всё чаще имеют дело с наноструктурами различного химического состава и морфологии. ДНК-оригами является одним из наиболее перспективных методов коллоидного синтеза, поскольку его способность к самосборке позволяет создавать органические наночастицы с контролируемой геометрией. Однако остаётся открытым вопрос о том, как гибридизировать такие структуры с отдельными излучателями света для фотонных применений. В данной работе исследуется возможность спонтанного взаимодействия ДНК-оригами в форме параллелепипедных нанопластин (61 × 52 × 5.8 нм), содержащих прямоугольные апертуры (15 × 9 нм), с коллоидными квантовыми точками типа «ядро-оболочка» (CdSe/CdS/ZnS/олеиновая кислота). Характеризуется вероятность присоединения (~25%), а также рассматривается геометрия одиночных гибридов ДНК/КТ с использованием атомно-силовой микроскопии и последующей глубокой 2D-деконволюционной обработки данных для коррекции.

Ключевые слова: ДНК-оригами; биофотоника; квантовые точки; атомно-силовая микроскопия; самосборка; наноматериалы

DNA-ORIGAMI APERTURED TILES SELF-ASSEMBLY AND SURFACE AFM-CHARACTERIZATION IN THE PRESENCE OF SPONTANEOUS ATTACHMENT OF SINGLE COLLOIDAL QUANTUM DOT

© 2025 A.I. Arzhanov, M.E. Stepanov, T.V. Egorova, K.A. Magaryan, R.A. Akasov, E.V. Khaydukov, A.V. Naumov

Modern photonics technologies are increasingly dealing with nanostructures of different chemical composition and morphology. DNA-origami is one of the most promising methods of colloidal synthesis since its self-assembling allows creating organic nanoparticles with controlled geometry. Yet the issue remains how to hybridize them with single emitters of light for photonics applications. In the paper we investigate an opportunity of spontaneous interaction of DNA-origami in the form of parallelepiped tiles (61 × 52 × 5.8 nm) containing rectangle apertures (15 × 9 nm) with colloidal core-shell quantum dots (CdSe/CdS/ZnS/oleic acid). We characterize the attachment probability (~25%) as well as consider single DNA/QD hybrid geometry with atomic force microscopy using deep 2D deconvolution post-processing analysis for correction.

Keywords: DNA origami; biophotonics; quantum dots; atomic force microscopy; self-assembly; nanomaterials

ВВЕДЕНИЕ

Синтез наноматериалов с заданным химическим составом, морфологией и свойствами является одной из ключевых задач современной оптоэлектроники, связанной с миниатюризацией элементной базы. На сегодняшний день существует широкий спектр как «сверху-вниз», так и «снизу-вверх» методов получения нанообъектов и наноматериалов, основанных на различных физических, химических и даже биологических эффектах и принципах. Кратко перечисляя, можно выделить такие подходы, как осаждение из паровой фазы [1], молекулярно-лучевая эпитаксия [2, 3], электронно-лучевая литография [4], комбинация эпитаксии и электронной литографии [5, 6], фото-нанолитография [7], прямое лазерное письмо [8], лазерная абляция [9], фототермическая и лазерно-индуцированная трансформация [10, 11], обратный STED [12], фотополимеризация (включая двухфотонную) [13, 14], атомная камера-обскура [15], оптические пинцеты [16, 17], матричный синтез [18], электрохимический синтез в пористых структурах (анодированный оксид алюминия, трековые мембраны) [19–21], лазерно-стимулированный рост в сверхтекучем гелии [22], коллоидный [23–26] синтез, включая водный [27] и в жидкокристаллической мезофазе [28], самосборка [29, 30], наноиндентирование [31].

Развивая биомиметическую концепцию, к настоящему времени было разработано множество биологических методов синтеза наноструктур (см. обзор [32]). В частности, к ним относятся: Синтез с участием бактерий [33, 34]; Грибковый синтез [35]; Дрожжевой (yeast-mediated) синтез [36]; Растительный синтез (фитосинтез) [37]; Ферментативный синтез [38, 39]; Синтез с использованием вирусов [40, 41]; Биошаблонный синтез (bio-templating) [42]; Синтез с использованием внеклеточных полимерных веществ [43]; Синтез с участием водорослей и актиномицетов [44]. Особое значение в этой области имеют методы ДНК-нанотехнологий [45, 46].

Представляет значительный интерес тот факт, что природе понадобился всего лишь «четырёхбуквенный алфавит» для кодирования всего многообразия жизни на Земле. Сегодня хорошо установлено, что этот механизм реализуется посредством биополимерной молекулы – дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), которая состоит из двух цепей («нитей»; наличие двух цепей необходимо для копирования путём разделения и восстановления). Каждая цепь образована примерно 3 миллиардами элементов нуклеотидов (четыре азотистых основания, обозначаемые буквами А, С, G, Т, каждое связано с дезоксирибозой, а все они соединены между собой фосфатными группами). Благодаря способности к попарному распознаванию (комплементарное спаривание нуклеотидов А-Т и С-G) формируется устойчивая двухцепочечная молекула ДНК, которая присутствует в большинстве клеток животных и служит фундаментальной основой для продолжения жизни. Понимание уникальной структуры и свойств ДНК произвело революцию во всех современных биологических науках, однако сегодня оно выходит далеко за их пределы: уникальная система четырёхбуквенного комплементарного спаривания, открытая в природе, может быть использована для «сворачивания» молекулы ДНК в любую желаемую форму по аналогии с тем, как это делается с бумагой в японской традиции оригами. Именно поэтому метод получил название «ДНК-оригами» и на сегодняшний день превратился в активно развивающуюся область исследований с практически безграничными возможностями, многие из которых ещё только предстоит открыть [46-49].

В последние годы ряд обзорных работ обобщил быстрый прогресс в области проектирования, функционализации и применения ДНК-оригами, подчеркнув их растущую роль в нанофотонике и биосенсинге [50–52]. Недавние экспериментальные исследования продемонстрировали новые реализации – от программируемых биосенсоров [53] до модульных нанокомпартментов для управления ферментативной активностью [54].

Особый интерес представляют гибридные наноструктуры, сочетающие ДНКоригами с неорганическими наночастицами, включая коллоидные квантовые точки (КТ).
Как правило, надёжное присоединение КТ требует специальных химических модификаций,
таких как связывание биотин—стрептавидин, ковалентная конъюгация или использование
ДНК-функционализированных лигандов. В качестве примеров можно привести
иерархические сборки с применением ДНК-функционализированных КТ на оригамных
каркасах [55], а также наноразмерное пространственное позиционирование с
использованием ковалентно модифицированных ДНК-КТ [56]. Несмотря на высокую
эффективность, такие стратегии требуют сложной многоэтапной подготовки.

В противоположность этому, минималистичные подходы к присоединению, при которых квантовые точки и ДНК-оригами взаимодействуют спонтанно, без специально подобранных химических линкеров, остаются практически неизученными. Хотя вероятность образования гибридных структур при этом ниже, подобные упрощённые подходы имеют концептуальное значение, поскольку демонстрируют осуществимость при минимальных условиях подготовки и могут служить основой для дальнейших разработок. Аналогичные спонтанные взаимодействия между ДНК-наноструктурами и квантовыми точками в растворе были показаны для ДНК-наноклеток [57], что подтверждает принципиальную возможность такой гибридизации даже без применения специальной поверхностной химии.

Однако, насколько нам известно, ранее не предпринималось систематических исследований присоединения квантовых точек к ДНК-оригами с апертурами в условиях подобного минималистичного подхода и их оценки с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) в качестве основного метода характеризации. Имеющиеся работы либо опирались на обширную химическую модификацию КТ, либо ограничивались лишь качественной визуализацией без количественного АСМ-анализа эффективности

гибридизации и пространственной организации. Отсутствие данных ACM-исследований минимально функционализированных гибридов ДНК–КТ подчёркивает новизну нашего подхода и определяет мотивацию настоящего исследования.

Чтобы кратко ввести идею (подробнее см. [58–60] и ссылки в них), достаточно отметить, что одна длинная нить ДНК (так называемый «скэффолд», как правило, состоящий из нескольких тысяч нуклеотидов, заимствованная у бактериофагов и предварительно изученная для точного знания последовательности букв) сворачивается в особом водном растворе с использованием примерно сотни специально подобранных коротких фрагментов ДНК (так называемые «степлы», включающие несколько десятков нуклеотидов), которые фиксируют скэффолд в нужных местах вдоль цепи, придавая ему определённую форму. Поскольку последовательность букв скэффолда известна заранее, соответствующие комплементарные буквы степлов могут быть уникальным образом подобраны (или смоделированы) так, чтобы они совпадали с правильными участками скэффолда, что и обеспечивает желаемый результат. Сам синтез (после тщательного подбора всех реагентов) обычно представляет собой длительный температурноопосредованный процесс, позволяющий реагентам встречаться в растворе в определённой последовательности (короткие фрагменты связываются при более низких температурах и наоборот).

Перспективы использования ДНК-оригами в оптоэлектронике связаны с уникальными свойствами данной технологии, которая позволяет создавать наноструктуры с высокой точностью и программируемостью. В частности, ДНК-оригами обеспечивает формирование структур с точностью до нескольких нанометров, что имеет критическое значение для оптоэлектроники, где взаимодействие света с материалом определяется его геометрией и морфологией. Более того, эта геометрия может быть исключительно специфичной (1D, 2D, 3D, топологически нетривиальные структуры). Важно отметить, что

ДНК-структуры могут далее использоваться в качестве матриц для получения наноструктурных элементов различного химического состава (диэлектрических, металлических, полупроводниковых, гибридных, биомиметических). Это открывает возможность создания разнообразных структур для применения в оптоэлектронике.

Например, ДНК-оригами может быть использовано для создания оптических антенн, усиливающих электромагнитное поле на определённых длинах волн. Это было продемонстрировано, в частности, в работе [61], где авторы применили ДНК-оригами для построения плазмонных наноантенн с управляемыми оптическими свойствами. Плазмонные устройства, основанные на взаимодействии света с поверхностными плазмонами, могут быть существенно усовершенствованы за счёт применения ДНКоригами. В работе [62] описано создание плазмонных наноструктур с использованием продемонстрированы усиленные оптические ДНК-оригами, где были применимые в сенсинге и нанофотонике. ДНК-оригами также перспективно для создания высокочувствительных оптических сенсоров. В работе [63] показано, как ДНК-оригами может быть использовано для разработки сенсоров, регистрирующих изменения внешней среды по оптическим сигналам. Подобные сенсоры могут найти применение в биомедицине, например, для выявления молекулярных маркеров заболеваний. Кроме того, ДНК-оригами может быть использовано для создания метаматериалов с уникальными оптическими свойствами, такими как отрицательный показатель преломления. В работе [64] описано применение ДНК-оригами для формирования периодических структур, управляющих распространением света на наноуровне.

Техника ДНК-оригами обладает беспрецедентной функциональностью. Она позволяет легко функционализировать структуры посредством добавления таких молекул, как флуоресцентные красители, квантовые точки или металлические наночастицы. Это делает ДНК-оригами идеальными кандидатами для создания гибридных оптоэлектронных

устройств. В работе [65] было показано, как ДНК-оригами может использоваться для организации квантовых точек в строго определённые конфигурации, что имеет ключевое значение для разработки источников одиночных фотонов. В работе [46] рассматриваются подходы к интеграции ДНК-наноструктур с полупроводниковыми устройствами (т.е. существующими оптоэлектронными технологиями), что открывает новые возможности для создания гибридных систем. Важным преимуществом ДНК-оригами является его биосовместимость, что делает технологию перспективной ДЛЯ применения биомедицинских устройствах, например в имплантируемых оптических сенсорах. В работе [66] обсуждаются возможности использования ДНК-оригами создания для биосовместимых оптоэлектронных устройств.

ДНК-оригами представляет собой мощный инструмент для создания наноструктур с уникальными оптическими и электронными свойствами. Его применение в оптоэлектронике открывает новые возможности для разработки миниатюрных и высокоэффективных устройств, таких как оптические антенны, сенсоры и метаматериалы [67]. Однако для широкого внедрения данной технологии необходимо решить ряд задач, связанных с интеграцией ДНК-оригами с существующими технологиями и повышением стабильности создаваемых наноструктур.

Одной из ключевых задач в области исследований ДНК-оригами является разработка быстрых и надёжных методов характеризации синтезированных наноструктур. Для этой цели применялся широкий спектр методик, включая электронную микроскопию (сканирующую [68], просвечивающую [69, 70], крио-ЭМ [71]), методы на основе синхротронного излучения [72], ближнепольную сканирующую оптическую микроскопию [73], а также современные флуоресцентные наноскопические подходы, такие как STORM [74], STED [75] и PALM [76], трёхмерную наноскопию [77], коррелированную электронную и оптическую наноскопию [78], нелинейную микроскопию [79]. Несмотря на

то, что каждая из методик обладает своими уникальными преимуществами, они также имеют и ограничения: например, зондовые методы представляют интерес, но сталкиваются с проблемами деконволюции, что затрудняет точную пространственную реконструкцию.

Значительный прогресс в области нанодиагностики конденсированного состояния вещества был достигнут благодаря методам сканирующей зондовой микроскопии, включая атомно-силовую микроскопию (АСМ) [80, 81], рамановскую спектроскопию с усилением на острие (TERS) [82] и их вариации [83, 84]. Эти методы позволяют реконструировать поверхностные структуры с исключительно высокой пространственной разрешающей способностью (от субнанометрового уровня вплоть до отдельных химических связей между атомами) [85], однако требуют высокой точности при выполнении процедур деконволюции.

Обе вышеупомянутые области — синтез и нанодиагностика наноструктур — связаны с крайне важной и технически сложной задачей управляемой самосборки наноструктур, например, размещения одной наноструктуры поверх другой с нанометровой точностью [86]. Такая иерархическая сборка является ключевой для создания сложных функциональных наносистем, однако её воспроизводимое осуществление остаётся затруднительным. Даже при успешном позиционировании последующая характеризация существенно осложняется из-за интерференции между структурными элементами, снижения отношения сигнал/шум и трудностей при разрешении перекрывающихся наноразмерных объектов.

В настоящем исследовании были синтезированы наноструктуры ДНК-оригами (параллелепипедные пластины с одиночными прямоугольными апертурами) и разработан подход на основе атомно-силовой микроскопии (АСМ) для их структурной характеризации. Кроме того, было исследовано поведение коллоидных квантовых точек (КТ) [87] в сочетании с ДНК-оригами в условиях упрощённого смешивания и осаждения с

целью оценки возможности их присоединения без специальных химических модификаций, а также для получения представления о возникающих гибридных структурах.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ДНК-оригами

Для синтеза наноструктур ДНК-оригами на первом этапе необходимо спроектировать трёхмерную структуру и рассчитать её путь сворачивания с использованием специализированных программных инструментов (например, caDNAno, Talos). На основе полученного проекта химически синтезируются степлы (короткие нити) в соответствии с заданной картой последовательностей. Сборка осуществляется методом термического отжига (термоциклирования), в ходе которого скэффолд и степлы гибридизуются в требуемую форму. На заключительном этапе полученные наноструктуры размещаются на подложках или более крупных макроструктурах в определённых геометриях с учётом поведения самосборки, управляемости процесса, адгезии и возможных эффектов агломерации.

В данном исследовании была собрана и очищена ДНК-наноструктура с определённой морфологией — плоская пластина с центральной апертурой. Дизайн структуры представлен ниже в виде 3D-модели, демонстрирующей предполагаемую геометрию и пространственную организацию ДНК-цепей (см. Рис. 1а). Структура ДНК-оригами представляет собой параллелепипедные пластины (61 × 52 нм) с нецентрально расположенными прямоугольными апертурами (15 × 9 нм), рассчитанными производителем; данное компьютерное моделирование было подтверждено в ходе нашего исследования. Производитель оценивает толщину структуры на уровне до 8 нм. Мы же оцениваем диаметр ДНК-нити как ~2 нм (ниже это значение подтверждается

экспериментально). Простое рассмотрение поперечного сечения структуры (см. Рис. 1б) даёт величину порядка 5.8 нм. Она может быть несколько выше, если учитывать длину степлов и лигандов на степлах и скэффолде, которые производитель добавляет для улучшения растворимости.

Рис. 1. (а) Оригинальная 3D-схема, созданная авторами, иллюстрирующая синтезированные параллелепипедные пластины ДНК-оригами типа PF-2 Cuboid (61 × 52 нм) с нецентрально расположенной прямоугольной апертурой (15 × 9 нм). Каждый цилиндр соответствует ДНК-спирали скэффолда, соединённой короткими степлами (число цилиндров показано условно для упрощения). Данная модель представляет собой концептуальную адаптацию детализированного дизайна производителя с целью подчеркнуть геометрию и расположение апертуры. (б) Вид сбоку отдельного сегмента для оценки толщины структуры (кружок обозначает поперечное сечение одной ДНК-цепи скэффолда). (с) ПЭМ-изображение оригинальных PF-2 кубоидов, предоставленное с разрешения производителя (Tilibit nanosystems GmbH, Германия). Вставка показывает увеличенное изображение отдельной структуры.

Соответствующий набор ДНК-оригами под названием *«PF-2 Cuboid with large aperture»* (Cat. #L-PF-2-WS-4) был приобретён у компании **Tilibit nanosystems GmbH** (Германия) и включал растворители, красители, ДНК-степлы и скэффолдовые нити (см. Рис. 1в).

Сборка ДНК-оригами проводилась в соответствии с рекомендациями производителя. Вкратце: 5 мкл буфера «tilibit 10× folding buffer XM» и 5 мкл 200 мМ раствора MgCl₂ были смешаны для создания оптимальных условий стабилизации ДНК, после чего в пробирку для полимеразной цепной реакции добавляли 10 мкл

одноцепочечной матричной ДНК (scaffold, тип p7249) в концентрации 100 нМ, 21 мкл смеси ДНК-степлов в концентрации 475 нМ и 9 мкл ультраочищенной ddH₂O (общий объём реакции составлял 50 мкл). Далее смесь мягко, но тщательно перемешивалась и подвергалась термическому отжигу с использованием термоциклера (DTprime 5, ДНК-Технология, Россия): нагрев до 65 °C в течение 10 мин, затем охлаждение до 60°C со скоростью 1°C за 5 мин, далее охлаждение от 60°C до 40°C со скоростью 1°C за 60 мин и от 40°C до 25°C со скоростью 0.1°C за 1 мин. Полный цикл термического отжига занимал около суток. Анализ качества сборки ДНК-оригами в массовом объёме проводился методом агарозного гель-электрофореза с использованием окрашивания бромистым этидием для визуального контроля, в присутствии магния для стабилизации и с охлаждением в ледяной бане для предотвращения деградации (подробнее см. [88]).

Рис. 2. Иллюстрация к протоколу синтеза ДНК-оригами: агарозный гель-электрофорез сборки ДНК-оригами. Справа показаны фотографии кюветы после проведения электрофореза. Полосы, выделенные красными прямоугольниками, соответствуют свернутым структурам ДНК-оригами; полоса выше соответствует несвернутому скэффолду, а широкие «пятна» ниже — короткоцепочечным ДНК-степлам. Успешная сборка PF2 Cuboid подтверждается наличием отчётливой полосы (выделена красным), которая мигрирует быстрее, чем цепь скэффолда, но медленнее, чем степлы. Это согласуется с повышенной компактностью собранной структуры по сравнению с линейным скэффолдом, при том что она остаётся более крупной, чем отдельные степлы.

Основополагающий принцип гель-электрофореза заключается в различной подвижности заряженных молекул разного размера в геле при приложении внешнего электрического поля. Результаты электрофоретического разделения показаны на Рис. 2

(первая дорожка — маркер молекулярной массы, средняя дорожка — чистый скэффолд, правая дорожка — смесь скэффолда и степлов). Правая часть рисунка демонстрирует фотографию гель-каюветы после проведения электрофореза. Это уточняет назначение дорожек: слева — маркер, в центре — скэффолд, справа — смесь ДНК. Более подвижные избытки степлов располагаются в нижней части правой дорожки, тогда как ДНК-оригами находится чуть ниже позиции скэффолда.

Корректно свернутые наноструктуры ДНК-оригами выделялись из агарозного геля путём вырезания соответствующих полос (показаны красной линией на Рисунке 2), после чего фрагменты геля измельчались и центрифугировались через микроколоночный фильтр с использованием набора *Freeze 'N Squeeze DNA Gel Extraction Kit* (Cat. #7326165, Bio-Rad, США) в соответствии с рекомендациями производителя для очистки ДНК из геля.

Окончательная подготовка образцов ДНК-оригами осуществлялась путём нанесения капли (2 мкл) раствора ДНК на чистую предметную покровную пластинку из стекла (24 × 24 × 0.16 мм). Выбор стеклянных подложек (DeltaLab, Испания) был обусловлен их оптической прозрачностью в видимом диапазоне, что делает их актуальными для потенциальных оптоэлектронных применений гибридных структур ДНК-КТ. Перед использованием покровные стёкла очищали последовательным промыванием этанолом и дистиллированной водой. Контрольные ACM-сканы «голого» стекла показали среднеквадратичное значение шероховатости поверхности порядка ~0.8 нм (на площади 1 × 1 мкм²), что, хотя и выше, чем у свежесколотой слюды, всё же позволяет надёжно визуализировать ДНК-оригами. В процессе постепенного испарения капли образцы ДНКоригами осаждались на стеклянную поверхность, что обеспечивало их последующую АСМ-характеризацию. Важно отметить, что на наноуровне индивидуальных структур ДНК кривизна такой подложки не оказывает существенного влияния на результаты деконволюции, что гарантирует корректное извлечение структурных параметров.

Атомно-силовая микроскопия ДНК-оригами

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) представляет собой мощный недеструктивный метод, обеспечивающий получение изображений ДНК-оригами с высоким разрешением [89, 90]. Данный подход является оптимальным для детального анализа собранных ДНК-наноструктур, включая их форму, размеры и ориентацию, а также возможные взаимодействия (связывание) с нанообъектами, что будет показано ниже.

Рис. 3. (а) АСМ-изображение поверхности образца ДНК-оригами (500 нм × 500 нм, 250 × 250 точек, 0.5 Гц на линию), полученное на периферии капли после высыхания. На изображении видны несколько кольцевидных структур, соответствующих отдельным РF2-кубоидам, а также остатки ДНК-цепи скэффолда. (б) Поперечное сечение (жёлтая пунктирная линия) выбранной одиночной ДНК-цепи скэффолда, полученное методом АСМ.

В данном исследовании атомно-силовой микроскоп (Ntegra, Active Photonics, Россия, группа компаний NT-MDT) использовался в режиме Constant Force Tapping с зондом NSG-10 (номинальный радиус кривизны ~10 нм) для сканирования структур ДНК-оригами на поверхности стеклянной подложки. Калибровка микроскопа проводилась с использованием калибровочной решётки TGQ-1. На Рис. За представлен пример АСМ-изображений синтезированного образца, осаждённого на стеклянную подложку, где отчётливо различимы плиточные структуры PF2-cuboid, а также остатки скэффолда. Сканирование АСМ преимущественно выполнялось на периферии высохших капель, где изолированные наноструктуры встречаются чаще и вероятность агрегации минимальна. Такой подход повышает точность анализа индивидуальных частиц и широко применяется

в исследованиях методом ACM. Обработка изображений включала вычитание планарного фона и сглаживание для коррекции шероховатости подложки и выполнялась в свободно распространяемом программном обеспечении Gwyddion.

Анализ поперечного сечения отдельной ДНК-цепи, представленный на Рис. 36, даёт экспериментальное значение её диаметра порядка 1.9 нм, что близко к ранее обсуждавшемуся значению 2 нм, и, соответственно, позволяет оценить толщину синтезированного РF2-кубоида примерно в 5.5 нм.

Рис. 4. (а) АСМ-изображение поверхности образца ДНК-оригами (1 мкм \times 1 мкм, 200 \times 200 точек, 0.5 Гц на линию), полученное на периферии капли после высыхания. На изображении видны равномерно распределённые кольцевидные структуры, соответствующие отдельным PF2-кубоидам. (б) Статистическое распределение максимальной высоты по оси $Z(Z_{\text{max}})$, измеренной для отдельных частиц. (в) Статистическое распределение максимального диаметра (D_{max}) частиц.

Одно из полученных АСМ-изображений на площади 1 × 1 мкм представлено на Рис. 4а. Концентрация наночастиц в коллоидном растворе была выбрана таким образом, чтобы на стеклянной подложке отчётливо различались изолированные отдельные РF2-кубоиды. Для более детального анализа морфологии была выбрана одна характерная изолированная и правильно ориентированная структура ДНК-оригами (Рис. 5а) и сопоставлена с эталонным профилем, предоставленным производителем (Рис. 5б). Для наглядности соответствующие профили поперечных сечений будут представлены далее на Рис. 76.

Следует подчеркнуть, что представлена статистическая информация как по латеральным, так и по вертикальным размерам частиц ДНК-оригами (Рис. 46 и 4в). Проведённый анализ подтвердил, что средние значения высоты частиц и их линейных

размеров соответствуют данным производителя, тем самым верифицируя корректность формирования PF2-кубоидов.

Анализ Рис. 4 наглядно демонстрирует, что плоские перфорированные наноструктуры ДНК-оригами различимы на АСМ-изображениях, хотя они имеют округлую форму вместо прямоугольной. Это связано с влиянием латерального растяжения, обусловленного аппаратной функцией (АФ) прибора. Эффект уширения возникает из-за неидеальной геометрии зонда АСМ, радиус кривизны которого (~10 нм) значительно превышает межнуклеотидное расстояние (~2 нм). В результате истинная форма оригами свёртывается с АФ зонда, аналогично тому, как функция рассеяния точки (PSF) проявляется в оптике. Для корректировки АСМ-изображений могут применяться алгоритмы деконволюции при условии знания АФ [89, 90]. В данном случае предсказуемая форма структуры даёт важное преимущество, так как АФ зонда может быть получена путём минимизации отклонения между результатом свёртки истинного изображения оригами и моделями с варьируемой АФ.

2D-деконволюционная обработка АСМ-изображений

Для указанных целей была применена программа постобработки Gwyddion, а полученные результаты суммированы на Рис. 5. Полученная морфология ДНК-оригами (Рис. 5а) и идеализированная форма (Рис. 5б), основанная на описании ДНК-оригами, предоставленном производителем (при условии отсутствия существенных изменений формы в процессе осаждения), использовались для вычисления аппаратной функции (АФ) зонда (Рисунок 5(в)), а затем для коррекции изображения оригами (Рис. 5г).

Рис. 5. (а) АСМ-изображение одиночной изолированной структуры ДНК РF2-кубоид. (б) «Бинарное» модельное изображение данной структуры ДНК. (в) Аппаратная функция

(АФ) АСМ-зонда, рассчитанная по данным (а) и (б) методом численного решения двумерного интегрального уравнения, описывающего свёртку идеальной структуры с искомой АФ (нормированной на амплитуду 1). (г) Контрольное изображение одиночного РF2-кубоида, восстановленное из (а) путём компьютерной деконволюции с найденной АФ. Высота структур закодирована цветом.

Основная процедура основана на стандартном формализме свёртки—деконволюции, широко применяемом в АСМ-визуализации, где измеренная топография представляется как свёртка формы зонда с реальным профилем объекта [91]. Эта зависимость реализована в свободно распространяемом программном обеспечении Gwyddion [92], которое в данном исследовании использовалось без каких-либо модификаций кода. В настоящей работе применение деконволюции было необходимо для получения более точных параметров размеров плиток ДНК-оригами, для надёжного различения структур с присоединёнными и без присоединённых квантовых точек, а также для последующего количественного анализа эффективности гибридизации, включая оценку вероятности присоединения.

Простой обзор АСМ-изображений различных изолированных PF2-структур в разных областях образца (Рис. 4а) показывает, что аппаратная функция (АФ) может незначительно варьировать в зависимости от участка образца. Это связано с уклоном поверхности, небольшими различиями в ориентации PF2-кубоидов, дрейфами при АСМ-сканировании, неоднородностью по высоте подложки и другими факторами. Различия становятся более заметными при увеличении размера исследуемой области. Для учёта вариаций АФ по образцу предлагается оценивать её для нескольких изолированных PF2-кубоидов, а затем усреднять значения для матрицы АФ А(x, y). Гауссовская аппроксимация пяти независимых поперечных сечений АФ дала значения σ в диапазоне 7.4—10.5 нм, со средним значением 8.5 ± 1.2 нм (среднее \pm стандартное отклонение), что указывает:

вариации AФ остаются в узком интервале и оказывают лишь незначительное влияние на реконструируемую геометрию ДНК-оригами.

Для демонстрации работы разработанной процедуры деконволюции на серии АСМизображений был выбран участок в правом верхнем углу образца (пунктирный красный квадрат на Рис. 4а) размером 440×440 нм. Для вычисления усреднённой матрицы A(x, y) была определена аппаратная функция (АФ) для двух кубоидов, расположенных в противоположных диагональных углах: нижнем левом и верхнем правом (Рис. 6а). Применение усреднённой A(x, y) для деконволюции позволило получить профили, близкие к истинной форме всех четырёх PF2-кубоидов, попавших в выбранное поле зрения (Рис. 66).

Рис. 6. АСМ-изображение участка образца (пунктирный красный квадрат на Рис. 4a) размером 440 × 440 нм до (a) и после (б) деконволюции с использованием аппаратной функции зонда, рассчитанной согласно описанию в тексте.

Следует также подчеркнуть, что ДНК-оригами после сборки сохраняют стабильность и не деградируют как минимум в течение года при хранении в буферном растворе при –20°С в темноте, приблизительно 7 дней при +4°С в буферном растворе в темноте и не менее 1 суток при 25°С после осаждения на стеклянную поверхность в воздушной атмосфере при неинтенсивном освещении красным светом.

ДНК-оригами – спонтанное присоединение к квантовым точкам

ДНК-оригами, модифицированные люминофорами, такими как квантовые точки (отмеченные Нобелевской премией в 2023 году), могут использоваться в качестве фотонных устройств, включая биовизуализацию и доставку лекарств [93, 94]. В данной

работе была проверена возможность спонтанного нековалентного присоединения квантовых точек CdSe/CdS/ZnS/олеиновая кислота (QDs), изначально диспергированных в неполярном растворе толуола, к полярным структурам ДНК-оригами в водном буфере при комнатной температуре. Поскольку КТ с олеиновокислотными лигандами являются гидрофобными и не смешиваются напрямую с водой, был выбран подход на основе двухфазной эмульсии: одна часть толуольного раствора КТ (0.09 мкг/мл) смешивалась с пятьюдесятью частями водного раствора ДНК-оригами в пробирке типа Eppendorf (массовое соотношение масло/вода 1 : 50). Смесь интенсивно встряхивалась в течение 30 с для создания временной толуол/водной эмульсии, после чего оставлялась на 5 мин при +4°C. Наконец, 2 мкл полученного раствора наносились на чистую стеклянную подложку, и АСМ-сканирование выполнялось на периферии капли после высыхания. На Рис. 7а приведено АСМ-изображение РF2-кубоидов, осаждённых из совместной эмульсии (область сканирования 1.2 × 1.2 мкм).

Рис. 7. (а) Скорректированное АСМ-изображение раствора ДНК-оригами–КТ, осаждённого на стеклянную подложку. (б) Поперечные сечения двух изолированных нанообъектов, которые идентифицируются как одиночный РF2-кубоид (зелёная сплошная линия, зелёный квадрат на (а)) и РF2-кубоид с присоединённой одиночной коллоидной квантовой точкой типа «ядро–оболочка–лиганд» (фиолетовая штрихпунктирная линия, фиолетовый квадрат на (а)).

Как показано на Рис. 76, комплексы ДНК–КТ проявляются на АСМ-сканах в виде несимметричных возвышений высотой порядка ~10 нм, что находится в достаточно хорошем соответствии со средним диаметром КТ, измеренным методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в предыдущих исследованиях того же раствора КТ [95,

96], с учётом длинного слоя олеиновой кислоты, покрывающего каждую КТ и влияющего на результаты АСМ-измерений. Количественный анализ по девяти независимым АСМ-сканам (по 3 × 3 мкм² каждый) выявил в общей сложности 74 объекта, из которых 19 (~25%) соответствовали структурам ДНК-оригами с присоединёнными КТ. Это подтверждает, что, хотя спонтанное связывание наблюдается не для всех структур, оно воспроизводимо в значительной доле случаев при наших экспериментальных условиях.

Мы наблюдаем, что квантовые точки преимущественно присоединяются к плоской стороне ДНК-оригами, что обеспечивает максимальную площадь контакта, при этом они, по-видимому, избегают апертур, вероятно, вследствие несовпадения их диаметров (~10 нм с учётом слоя кислоты) с размерами апертур (~9 × 15 нм). Наиболее вероятный механизм взаимодействия связан с дисперсионными силами Лондона. Важно отметить, что спектроскопический сигнал от квантовой точки может быть зарегистрирован, если избежать использования интеркалирующих в ДНК красителей, таких как бромистый этидий, на стадии синтеза, либо если спектр поглощения красителя не перекрывается существенно со спектром КТ. Остаётся открытым вопрос, может ли анизотропное окружение ДНК в принципе модулировать динамическое спектральное поведение отдельного квантового излучателя, присоединённого к её поверхности, в измеримой степени – это представляет собой перспективное направление для будущих исследований.

Таким образом, в данном разделе мы показываем, что квантовые точки могут присоединяться к ДНК-оригами даже без специальных химических модификаций, наиболее вероятно за счёт межфазных взаимодействий в процессе осаждения. Это представляет собой минималистичный путь к созданию гибридных наноструктур, который, несмотря на умеренный выход, обеспечивает воспроизводимую и экспериментально простую основу для дальнейшей разработки более контролируемых методов сборки.

Обсуждая дальнейшие применения подобных гибридных и ещё более сложных структур с металлическими компонентами, можно предположить их высокий потенциал в области усиленного поверхностью комбинационного рассеяния света (SERS), что позволяет осуществлять прецизионное пространственное позиционирование плазмонных наночастиц и усиливать локальные электромагнитные поля [20–22, 97–100], вплоть до анализа вещества на уровне отдельных молекул [101–103]. Эти эффекты также могут быть использованы для управления излучательными свойствами квантовых эмиттеров, включая модуляцию локальных полей и скоростей излучения, как это было продемонстрировано ранее [104, 105]. Таким образом, сборка нанообъектов с использованием ДНК-оригами открывает новые возможности в оптоэлектронике и фотонике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод ДНК-оригами представляет собой сложный, но перспективный и универсальный инструмент исследований для контролируемого синтеза органических наноструктур, обладающий широкими перспективами в области оптоэлектроники, биомедицины и фотоники, поскольку он позволяет осуществлять прецизионную локализацию функциональных компонентов на наноуровне, ОТР было продемонстрировано в данном обзоре. Кроме того, как показано в работе, собранные структуры ДНК-оригами обладают высокой стабильностью и могут храниться не менее года при обычных условиях –20°C, около 7 дней при +4°C и не менее суток при комнатной температуре (они сохраняют видимую целостность даже после смешивания с толуольным раствором в пропорции как минимум 50 : 1). Также с помощью атомно-силовой микроскопии, результаты которой были скорректированы с использованием свойств ДНКоригами, нами было показано, что спонтанное взаимодействие между ДНК-оригами и квантовыми точками в водно-толуольной эмульсии возможно и может приводить к стабильному адгезионному присоединению квантовых точек на плоских участках поверхности ДНК.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства просвещения Российской Федерации «Физика наноструктурированных материалов и высокочувствительная сенсорика: синтез, фундаментальные исследования и приложения в фотонике, науках о жизни, квантовых и нанотехнологиях» (тема № 124031100005-5).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Porrati F., Barth S., Gazzadi G.C., Frabboni S., Volkov O.M., Makarov D., Huth M. Siteselective chemical vapor deposition on direct-write 3d nanoarchitectures // Acs Nano. 2023. V. 17. № 5. P. 4704–4715.

https://doi.org/10.1021/acsnano.2c10968

2. *Tan C., Chen J., Wu X.-J., Zhang H.* Epitaxial growth of hybrid nanostructures // Nature Reviews Materials. 2018. V. 3. № 2. P. 17089.

https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.89

3. Sorokin S.V., Klimko G.V., Sedova I.V., Galimov A.I., Serov Y.M., Kirilenko D.A., Prasolov N.D., Toropov A.A. Molecular-beam epitaxy of metamorphic inas/ingaas quantum-dot heterostructures emitting in the telecom wavelength range // JETP Letters. 2024. V. 120. № 9. P. 668–674.

https://doi.org/10.1134/s0021364024603294

4. Wang X., Dai X., Wang H., Wang J., Chen Q., Chen F., Yi Q., Tang R., Gao L., Ma L., Wang C., Wang X., He G., Fei Y., Guan Y., Zhang B., Dai Y., Tu X., Zhang L., Zhang L., Zou G. All-water etching-free electron beam lithography for on-chip nanomaterials // Acs Nano. 2023. V. 17. \mathbb{N}_2 5. P. 4933–4941.

https://doi.org/10.1021/acsnano.2c12387

5. Gol'tsman G.N., Okunev O., Chulkova G., Lipatov A., Semenov A., Smirnov K., Voronov B., Dzardanov A., Williams C., Sobolewski R. Picosecond superconducting single-photon optical detector // Applied Physics Letters. 2001. V. 79. № 6. P. 705–707.

https://doi.org/10.1063/1.1388868

6. Shangina E.L., Smirnov K.V., Morozov D.V., Kovalyuk V.V., Gol'tsman G.N., Verevkin A.A., Toropov A.I. Concentration dependence of the intermediate frequency bandwidth of submillimeter

heterodyne algaas/gaas nanostructures // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2010. V. 74. № 1. P. 100–102.

https://doi.org/10.3103/s1062873810010272

7. Fan J., Qian L. Quantum dot patterning by direct photolithography // Nat Nanotechnol. 2022.
V. 17. № 9. P. 906–907.

https://doi.org/10.1038/s41565-022-01187-0

8. Anscombe N. Direct laser writing // Nature Photonics. 2010. V. 4. № 1. P. 22–23.

https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.250

9. Chichkov B.N., Momma C., Nolte S., Alvensleben F., Tünnermann A. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids // Applied Physics A Materials Science & Processing. 1996. V. 63. № 2. P. 109–115.

https://doi.org/10.1007/bf01567637

10. Gurbatov S.O., Shevlyagin A.V., Zhizhchenko A.Y., Modin E.B., Kuchmizhak A.A., Kudryashov

S.I. Photothermal conversion and laser-induced transformations in silicon–germanium alloy nanoparticles // JETP Letters. 2024. V. 119. № 12. P. 910–916.

https://doi.org/10.1134/s0021364024601398

11. *Nastulyavichus A.A.*, *Ulturgasheva E.V.*, *Kudryashov S.I.* Nanosecond fabrication of hyperdoped silicon // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. 2025. V. 51. № 12. P. 583–588. https://doi.org/10.3103/s1068335624602036

12. Chubich D.A., Kolymagin D.A., Kazakov I.A., Vitukhnovsky A.G. Morphology and structural parameters of three-dimensional structures created using STED nanolithography // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2018. V. 82. № 8. P. 1012–1017.

https://doi.org/10.3103/s1062873818080154

13. Farsari M., Chichkov B.N. Two-photon fabrication // Nature Photonics. 2009. V. 3. № 8. P. 450–452.

https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.131

14. Demina P.A., Khaydukov K.V., Rocheva V.V., Akasov R.A., Generalova A.N., Khaydukov E.V. Technology of infrared photopolymerization // PHOTONICS Russia. 2022. V. 16. № 8. P. 600–602.

https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2022.16.8.600.602

15. Balykin V.I., Borisov P.A., Letokhov V.S., Melentiev P.N., Rudnev S.N., Cherkun A.P., Akimenko A.P., Apel P.Y., Skuratov V.A. Atom "pinhole camera" with nanometer resolution // JETP Letters. 2006. V. 84. № 8. P. 466–469.

https://doi.org/10.1134/s0021364006200124

16. *Marago O.M., Jones P.H., Gucciardi P.G., Volpe G., Ferrari A.C.* Optical trapping and manipulation of nanostructures // Nat Nanotechnol. 2013. V. 8. № 11. P. 807–819.

https://doi.org/10.1038/nnano.2013.208

17. Shilkin D.A., Lyubin E.V., Soboleva I.V., Fedyanin A.A. Trap position control in the vicinity of reflecting surfaces in optical tweezers // JETP Letters. 2014. V. 98. № 10. P. 644–647.

https://doi.org/10.1134/s0021364013230124

18. *Kaur A., Bajaj B., Kaushik A., Saini A., Sud D.* A review on template assisted synthesis of multi-functional metal oxide nanostructures: Status and prospects // Materials Science and Engineering: B. 2022. V. 286. P. 116005.

https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116005

19. Apel P. Track etching technique in membrane technology // Radiation Measurements. 2001.
V. 34. № 1-6. P. 559-566.

https://doi.org/10.1016/s1350-4487(01)00228-1

20. Kozhina E.P., Bedin S.A., Nechaeva N.L., Podoynitsyn S.N., Tarakanov V.P., Andreev S.N., Grigoriev Y.V., Naumov A.V. Ag-nanowire bundles with gap hot spots synthesized in track-etched membranes as effective sers-substrates // Applied Sciences. 2021. V. 11. № 4. P. 1375.

https://doi.org/10.3390/app11041375

21. *Kozhina E.P., Andreev S.N., Tarakanov V.P., Bedin S.A., Doludenko I.M., Naumov A.V.* Study of local fields of dendrite nanostructures in hot spots formed on sers-active substrates produced via template-assisted synthesis // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2021. V. 84. № 12. P. 1465–1468.

https://doi.org/10.3103/s1062873820120205

22. Stepanov M.E., Khorkina S.A., Arzhanov A.I., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Naumov A.V. Near-field effects at the nodes of a gold nanonetwork grown by laser ablation in superfluid helium: Crossover between "tip and gap hot spots" // JETP Letters. 2024. V. 120. № 4. P. 223–229. https://doi.org/10.1134/S0021364024602161

23. *Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G.* Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies // Annual Review of Materials Science. 2000. V. 30. № 1. P. 545–610.

https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.545

24. *Huo D.*, *Kim M.J.*, *Lyu Z.*, *Shi Y.*, *Wiley B.J.*, *Xia Y*. One-dimensional metal nanostructures: From colloidal syntheses to applications // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 15. P. 8972–9073. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00745

25. Arzhanov A.I., Savostianov A.O., Magaryan K.A., Karimullin K.R., Naumov A.V. Photonics of semiconductor quantum dots: Basic aspects // PHOTONICS Russia. 2021. V. 15. № 9. P. 622–641.

https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2021.15.8.622.641

26. Arzhanov A.I., Savostianov A.O., Magaryan K.A., Karimullin K.R., Naumov A.V. Photonics of semiconductor quantum dots: Applied aspects // PHOTONICS Russia. 2022. V. 16. № 2. P. 96–112.

https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2022.16.2.96.112

27. Rogach A.L., Franzl T., Klar T.A., Feldmann J., Gaponik N., Lesnyak V., Shavel A., Eychmüller A., Rakovich Y.P., Donegan J.F. Aqueous synthesis of thiol-capped cdte nanocrystals: State-of-the-art // The Journal of Physical Chemistry C. 2007. V. 111. № 40. P. 14628–14637. https://doi.org/10.1021/jp072463y

28. Magaryan K.A., Mikhailov M.A., Karimullin K.R., Vasilieva I.A., Klimusheva G.V. Temperature dependence of the luminescence spectra of liquid crystal composites with cdse quantum dots // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2014. V. 78. № 12. P. 1336–1340.

https://doi.org/10.3103/s1062873814120193

29. *Galisteo-Lopez J.F.*, *Ibisate M.*, *Sapienza R.*, *Froufe-Perez L.S.*, *Blanco A.*, *Lopez C.* Selfassembled photonic structures // Adv Mater. 2011 V. 23. № 1. P. 30–69.

https://doi.org/10.1002/adma.201000356

30. Grzelczak M., Vermant J., Furst E.M., Liz-Marzan L.M. Directed self-assembly of nanoparticles // Acs Nano. 2010. V. 4. № 7. P. 3591–3605.

https://doi.org/10.1021/nn100869j

31. Kovalets N.P., Kozhina E.P., Razumovskaya I.V., Arzhanov A.I., Naumov A.V. Scratching of metallized polymer films by vickers indenter as a method for controlled production of SERS-active metasurfaces // Journal of Luminescence. 2024. V. 275. P. 120803.

https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120803

32. Dahoumane S.A., Jeffryes C., Mechouet M., Agathos S.N. Biosynthesis of inorganic nanoparticles: A fresh look at the control of shape, size and composition // Bioengineering. 2017. V. 4. № 1. P. 14.

https://doi.org/10.3390/bioengineering4010014

33. *Klaus T., Joerger R., Olsson E., Granqvist C.G.* Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1999. V. 96. № 24. P. 13611–13614.

https://doi.org/10.1073/pnas.96.24.13611

34. *Sachin K., Karn S.K.* Microbial fabricated nanosystems: Applications in drug delivery and targeting // Frontiers in Chemistry. 2021. V. 9. P. 617353.

https://doi.org/10.3389/fchem.2021.617353

35. Mukherjee P., Ahmad A., Mandal D., Senapati S., Sainkar S.R., Khan M.I., Parishcha R., Ajaykumar P.V., Alam M., Kumar R., Sastry M. Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their immobilization in the mycelial matrix: A novel biological approach to nanoparticle synthesis // Nano Letters. 2001. V. 1. № 10. P. 515–519.

https://doi.org/10.1021/nl0155274

36. Kowshik M., Ashtaputre S., Kharrazi S., Vogel W., Urban J., Kulkarni S.K., Paknikar K.M. Extracellular synthesis of silver nanoparticles by a silver-tolerant yeast strain mky3 // Nanotechnology. 2003. V. 14. № 1. P. 95–100.

https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/1/321

37. *Iravani S*. Green synthesis of metal nanoparticles using plants // Green Chemistry. 2011. V. 13. № 10. P. 2638–2650.

https://doi.org/10.1039/c1gc15386b

38. Willner I., Baron R., Willner B. Growing metal nanoparticles by enzymes // Advanced Materials. 2006. V. 18. № 9. P. 1109–1120.

https://doi.org/10.1002/adma.200501865

39. *Gholami-Shabani M., Shams-Ghahfarokhi M., Gholami-Shabani Z., Akbarzadeh A., Riazi G., Ajdari S., Amani A., Razzaghi-Abyaneh M.* Enzymatic synthesis of gold nanoparticles using sulfite reductase purified from escherichia coli: A green eco-friendly approach // Process Biochemistry. 2015. V. 50. № 7. P. 1076–1085.

https://doi.org/10.1016/j.procbio.2015.04.004

40. Mao C., Solis D.J., Reiss B.D., Kottmann S.T., Sweeney R.Y., Hayhurst A., Georgiou G., Iverson B., Belcher A.M. Virus-based toolkit for the directed synthesis of magnetic and semiconducting nanowires // Science. 2004. V. 303. № 5655. P. 213–217.

https://doi.org/10.1126/science.1092740

41. Nam K.T., Kim D.W., Yoo P.J., Chiang C.Y., Meethong N., Hammond P.T., Chiang Y.M., Belcher A.M. Virus-enabled synthesis and assembly of nanowires for lithium ion battery electrodes // Science. 2006. V. 312. № 5775. P. 885–888.

https://doi.org/10.1126/science.1122716

42. Sandhage K.H., Dickerson M.B., Huseman P.M., Caranna M.A., Clifton J.D., Bull T.A., Heibel T.J., Overton W.R., Schoenwaelder M.E.A. Novel, bioclastic route to self-assembled, 3d, chemically tailored meso/nanostructures: Shape-preserving reactive conversion of biosilica (diatom) microshells // Advanced Materials. 2002. V. 14. № 6. P. 429–433.

https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020318)14:6<429::Aid-adma429>3.0.Co;2-c

43. *Kang F., Alvarez P.J., Zhu D.* Microbial extracellular polymeric substances reduce ag+ to silver nanoparticles and antagonize bactericidal activity // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. № 1. P. 316–322.

https://doi.org/10.1021/es403796x

44. *Senapati S., Syed A., Moee S., Kumar A., Ahmad A.* Intracellular synthesis of gold nanoparticles using alga *Tetraselmis kochinensis* // Materials Letters. 2012. V. 79. P. 116–118.

https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.009

45. Seeman N.C. DNA in a material world // Nature. 2003. V. 421. P. 427-431.

https://doi.org/10.1038/nature01406

46. *Rothemun, P.W.* Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns // Nature. 2006. V. 440. № 7082. P. 297–302.

https://doi.org/10.1038/nature04586

47. *Nangreave J., Han D., Liu Y., Yan H.* DNA origami: A history and current perspective // Current Opinion in Chemical Biology. 2010. V. 14. № 5. P. 608–615.

https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2010.06.182

48. Kuzyk A., Jungmann R., Acuna G.P., Liu N. DNA origami route for nanophotonics // ACS Photonics. 2018. V. 5. № 4. P. 1151–1163.

https://doi.org/10.1021/acsphotonics.7b01580

49. Dey S., Fan C., Gothelf K.V., Li J., Lin C., Liu L., Liu N., Nijenhuis M.A.D., Saccà B., Simmel F.C., Yan H., Zhan P. DNA origami // Nature Reviews Methods Primers. 2021. V. 1. № 1. P. 13. https://doi.org/10.1038/s43586-020-00009-8

50. Zhan P., Peil A., Jiang Q., Wang D., Mousavi S., Xiong Q., Shen Q., Shang Y., Ding B., Lin C., Ke Y., Liu N. Recent advances in DNA origami-engineered nanomaterials and applications // Chemical Reviews. 2023. V. 123. № 7. P. 3976–4050.

https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00028

51. Dey S., Fan C., Gothelf K.V., Li J., Lin C., Liu L., Liu N., Nijenhuis M.A.D., Saccà B., Simmel F.C., Yan H., Zhan P. DNA origami // Nature Reviews Methods Primers. 2021. V. 1. № 1. P. 13. https://doi.org/10.1038/s43586-020-00009-8

52. Engelen W., Dietz H. Advancing biophysics using DNA origami // Annu Rev Biophys. 2021. V. 50. P. 469–492.

https://doi.org/10.1146/annurev-biophys-110520-125739

53. Zhang Z., Ahamed M.A., Yang D. Biological properties and DNA nanomaterial biosensors of exosomal miRNAs in disease diagnosis // Sensors Diagnostics. 2025. V. 4. № 4, P. 273–292. https://doi.org/10.1039/d4sd00373j

54. Huang J., Jaekel A., Van Den Boom, J., Podlesainski D., Elnaggar M., Heuer-Jungemann A., Kaiser M., Meyer H., Saccà B. A modular DNA origami nanocompartment for engineering a cell-

free, protein unfolding and degradation pathway // Nature nanotechnology. 2024. V. 19. № 10. P. 1521–1531.

https://doi.org/10.1038/s41565-024-01738-7

55. Schreiber R., Do J., Roller E.M., Zhang T., Schüller V.J., Nickels P.C., Feldmann J., Liedl T. Hierarchical assembly of metal nanoparticles, quantum dots and organic dyes using DNA origami scaffolds // Nat Nanotechnol. 2014. V. 9. № 1. P. 74–78.

https://doi.org/10.1038/nnano.2013.253

56. Chen C., Wei X., Parsons M.F., Guo J., Banal J.L., Zhao Y., Scott M.N., Schlau-Cohen G.S., Hernandez R., Bathe M. Nanoscale 3d spatial addressing and valence control of quantum dots using wireframe DNA origami // Nat Commun. 2022. V. 13. № 1. P. 4935.

https://doi.org/10.1038/s41467-022-32662-w

57. Wang Z., Yan T.D., Susha A.S., Chan M.S., Kershaw S.V., Lo P.K., Rogach A.L. Aggregation-free DNA nanocage/quantum dot complexes based on electrostatic adsorption // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2016. V. 495. P. 62–67.

https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.02.002

58. *Stepanov M.E., Khokhryakova U.A., Egorova T.V., Magaryan K.A., Naumov A.V.* Shedding light on DNA-origami // PHOTONICS Russia. 2024. V. 18. № 1. P. 72–80.

https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2024.18.1.72.80

59. *Stepanov M.E., Khokhryakova U.A., Egorova T.V., Magaryan K.A., Naumov A.V.* Shedding light on DNA-origami: Practice // PHOTONICS Russia. 2024. V. 18. № 2. P. 166–174.

https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2024.18.2.166.174

60. Stepanov M.E., Khokhryakova U.A., Egorova T.V., Magaryan K.A., Naumov A.V. Shedding light on DNA-origami: Applications in photonics // PHOTONICS Russia. 2024. V. 18. № 5. P. 398–405.

https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2024.18.5.398.405

61. *Kuzyk A., Schreiber R., Fan Z., Pardatscher G., Roller E.M., Hogele A., Simmel F.C., Govorov A.O., Liedl T.* DNA-based self-assembly of chiral plasmonic nanostructures with tailored optical response // Nature. 2012. V. 483. № 7389. P. 311–314.

https://doi.org/10.1038/nature10889

62. *Liu N., Liedl T.* DNA-assembled advanced plasmonic architectures // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 6. P. 3032–3053.

https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00225

63. *Huang Y., Nguyen M.K., Natarajan A.K., Nguyen V.H., Kuzyk A.* A DNA origami-based chiral plasmonic sensing device // ACS Appl Mater Interfaces. 2018. V. 10. № 51. P. 44221–44225. https://doi.org/10.1021/acsami.8b19153

64. *Tikhomirov G., Petersen P., Qian L.* Fractal assembly of micrometre-scale DNA origami arrays with arbitrary patterns // Nature. 2017. V. 552. № 7683. P. 67–71.

https://doi.org/10.1038/nature24655

65. Acuna G.P., Moller F.M., Holzmeister P., Beater S., Lalkens B., Tinnefeld P. Fluorescence enhancement at docking sites of DNA-directed self-assembled nanoantennas // Science. 2012. V. 338. № 6106. P. 506–510.

https://doi.org/10.1126/science.1228638

66. *Douglas S.M.*, *Dietz H.*, *Liedl T.*, *Hogberg B.*, *Graf F.*, *Shih W.M.* Self-assembly of DNA into nanoscale three-dimensional shapes // Nature. 2009. V. 459. № 7245. P. 414–418.

https://doi.org/10.1038/nature08016

67. Martynenko I.V., Erber E., Ruider V., Dass M., Posnjak G., Yin X., Altpeter P., Liedl T. Sitedirected placement of three-dimensional DNA origami // Nat Nanotechnol. 2023. V. 18. № 12. P. 1456–1462.

https://doi.org/10.1038/s41565-023-01487-z

68. Filippova Y.A., Papugaeva A.V., Panov D.V., Kozhina E.P., Razumovskaya I.V., Bedin S.A. Studying the geometry and physical characteristics of feni nanowires in ferrofluids // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2023. V. 87. № 12. P. 1885–1889.

https://doi.org/10.1134/s1062873823704142

69. Wang H., Jin G., Tan Q. Microstructural characterization of v-defects in ingan/gan multiquantum wells // JETP Letters. 2020. V. 111. № 5. P. 264–267.

https://doi.org/10.1134/s0021364020050021

70. *Masyutin A.G., Tarasova E.K., Onishchenko G.E., Erokhina M.V.* Identifying carbon nanoparticles in biological samples by means of transmission electron microscopy // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2023. V. 87. № 10. P. 1443–1448.

https://doi.org/10.3103/s106287382370346x

71. Sollier J., Stork C.T., Garcia-Rubio M.L., Paulsen R.D., Aguilera A., Cimprich K.A. Transcription-coupled nucleotide excision repair factors promote r-loop-induced genome instability // Mol Cell. 2014. V. 56. № 6. P. 777–785.

https://doi.org/10.1016/j.molcel.2014.10.020

72. Shapiro D.A., Yu Y.-S., Tyliszczak T., Cabana J., Celestre R., Chao W., Kaznatcheev K., Kilcoyne A.L.D., Maia F., Marchesini S., Meng Y.S., Warwick T., Yang L.L., Padmore H.A. Chemical composition mapping with nanometre resolution by soft X-ray microscopy // Nature Photonics. 2014. V. 8. № 10. P. 765–769.

https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.207

73. Peddie C.J., Genoud C., Kreshuk A., Meechan K., Micheva K.D., Narayan K., Pape C., Parton R.G., Schieber N.L., Schwab Y., Titze B., Verkade P., Aubrey A., Collinson L.M. Volume electron microscopy // Nat. Rev. Methods. Primers. 2022. V. 2. P. 51.

https://doi.org/10.1038/s43586-022-00131-9

74. Rust M.J., Bates M., Zhuang X. Sub-diffraction-limit imaging by stochastic optical reconstruction microscopy (storm) // Nat. Methods. 2006. V. 3. № 10. P. 793–796.

https://doi.org/10.1038/nmeth929

75. Genty G., Salmela L., Dudley J.M., Brunner D., Kokhanovskiy A., Kobtsev S., Turitsyn S.K. Machine learning and applications in ultrafast photonics // Nature Photonics. 2021. V. 15. № 2. P. 91–101.

https://doi.org/10.1038/s41566-020-00716-4

76. Lelek M., Gyparaki M.T., Beliu G., Schueder F., Griffie J., Manley S., Jungmann R., Sauer M., Lakadamyali M., Zimmer C. Single-molecule localization microscopy // Nat. Rev. Methods Primers. 2021. V. 1. P. 39.

https://doi.org/10.1038/s43586-021-00038-x

77. Eremchev I.Y., Prokopova D.V., Losevskii N.N., Mynzhasarov I.T., Kotova S.P., Naumov A.V. Three-dimensional fluorescence nanoscopy of single quantum emitters based on the optics of spiral light beams // Physics-Uspekhi. 2021. V. 65. № 06. P. 617–626.

https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.05.038982

78. *Dahlberg P.D., Moerner W.E.* Cryogenic super-resolution fluorescence and electron microscopy correlated at the nanoscale // Annual Review of Physical Chemistry. 2021. V. 72. № 1. P. 253–278.

https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-090319-051546

79. *Eremchev M.Y.*, *Naumov A.V*. Determination of the character of the interaction of bioactive ions with phospholipid membranes using nonlinear microscopy methods // JETP Letters. 2025. V. 121. № 3. P. 225–230.

https://doi.org/10.1134/s0021364024605098

80. *Giessibl F.J.* Advances in atomic force microscopy // Reviews of Modern Physics. 2003. V. 75. № 3. P. 949–983.

https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.949

81. Golovanova A.V., Domnina M.A., Arzhanov A.I., Karimullin K.R., Eremchev I.Y., Naumov A.V. AFM characterization of track-etched membranes: Pores parameters distribution and disorder factor // Applied Sciences. 2022. V. 12. № 3. P. 1334.

https://doi.org/10.3390/app12031334

82. *Verma P*. Tip-enhanced Raman spectroscopy: Technique and recent advances // Chemical Reviews. 2017. V. 117. № 9. P. 6447–6466.

https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00821

83. *Chernykh E.A., Kharintsev S.S.* Sensing phase transitions in solids using thermoplasmonics // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2023. V. 86. № S1. P. S37–S40. https://doi.org/10.3103/s1062873822700356

84. Zhao X., Li M., Ma T., Yan J., Khalaf G.M.G., Chen C., Hsu H.Y., Song H., Tang J. Stable pbs colloidal quantum dot inks enable blade-coating infrared solar cells // Front Optoelectron. 2023. V. 16. № 1, P. 27.

https://doi.org/10.1007/s12200-023-00085-0

85. *Lee J., Crampton K.T., Tallarida N., Apkarian V.A.* Visualizing vibrational normal modes of a single molecule with atomically confined light // Nature. 2019. V. 568. № 7750. P. 78–82. https://doi.org/10.1038/s41586-019-1059-9

86. Kasimov R.K., Arzhanov A.I., Sedykh K.O., Golikov A.D., Galanova V.S., Gladush Y.G., Kovalyuk V.V., Naumov A.V., Goltsman G.N. Single photon source based on CdSe/CdS/ZnS quantum dots on silicon nitride waveguides // Book Single photon source based on CdSe/CdS/ZnS quantum dots on silicon nitride waveguides. Editor. 2025.

87. Rempel A.A., Ovchinnikov O.V., Weinstein I.A., Rempel S.V., Kuznetsova Y.V., Naumov A.V., Smirnov M.S., Eremchev I.Y., Vokhmintsev A.S., Savchenko S.S. Quantum dots: Modern methods of synthesis and optical properties // Russian Chemical Reviews. 2024. V. 93. № 4. P. RCR5114.

https://doi.org/10.59761/rcr5114

88. Castro C.E., Kilchherr F., Kim D.N., Shiao E.L., Wauer T., Wortmann P., Bathe M., Dietz H. A primer to scaffolded DNA origami // Nat. Methods // 2011. V. 8. № 3. P. 221–229.

https://doi.org/10.1038/nmeth.1570

89. Kolbeck P.J., Dass M., Martynenko I.V., van Dijk-Moes R.J.A., Brouwer K.J.H., van Blaaderen A., Vanderlinden W., Liedl T., Lipfert J. A DNA origami fiducial for accurate 3d afm imaging // bioRxiv. 2022.

https://doi.org/10.1101/2022.11.11.516090

90. Villarrubia J.S. Algorithms for scanned probe microscope image simulation, surface reconstruction, and tip estimation // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 1997. V. 102. № 4. P. 425–454.

https://doi.org/10.6028/jres.102.030

91. *Villarrubia J.S.* Algorithms for scanned probe microscope image simulation, surface reconstruction, and tip estimation // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. 1997. V. 102. № 4. P. 425.

https://doi.org/10.6028/jres.102.030

92. *Nečas D., Klapetek P.* Gwyddion: An open-source software for spm data analysis // Open Physics. 2012. V. 10. № 1. P. 181–188.

https://doi.org/doi:10.2478/s11534-011-0096-2

93. Weiden J., Basting M.M.C. DNA origami nanostructures for controlled therapeutic drug delivery // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2021. V. 52. P. 101411.

https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.101411

94. Wang W.X., Douglas T.R., Zhang H., Bhattacharya A., Rothenbroker M., Tang W., Sun Y., Jia Z., Muffat J., Li Y., Chou L.Y.T. Universal, label-free, single-molecule visualization of DNA

origami nanodevices across biological samples using origamifish // Nat. Nanotechnol., 2024. V. 19. № 1. P. 58–69.

https://doi.org/10.1038/s41565-023-01449-5

95. *Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Eremchev I.Y., Kulnitskiy B.A., Surovtsev N.V., Naumov A.V.*Combined photon-echo, luminescence and raman spectroscopies of layered ensembles of colloidal quantum dots // Laser Physics. 2019. V. 29. № 12. P. 124009.

https://doi.org/10.1088/1555-6611/ab4bdb

96. *Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Naumov A.V.* Preparation and optical characterization of nanocomposites with semiconductor colloidal quantum dots // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2017. V. 81. № 12. P. 1396–1400.

https://doi.org/10.3103/S1062873817120164

97. Kozhina E., Bedin S., Martynov A., Andreev S., Piryazev A., Grigoriev Y., Gorbunova Y., Naumov A. Ultrasensitive optical fingerprinting of biorelevant molecules by means of sersmapping on nanostructured metasurfaces // Biosensors. 2023. V. 13. № 1. P. 46.

https://doi.org/10.3390/bios13010046

98. Li K., Qin W., Xu Y., Peng T., Li D. Optical approaches in study of nanocatalysis with single-molecule and single-particle resolution // Frontiers of Optoelectronics. 2015. V. 8. № 4. P. 379–393.

https://doi.org/10.1007/s12200-014-0423-5

99. Li S., Shi B., He D., Zhou H., Gao Z. DNA origami-mediated plasmonic dimer nanoantennabased sers biosensor for ultrasensitive determination of trace diethylstilbestrol // Journal of Hazardous Materials. 2023. V. 458. P. 131874.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131874

100. Prinz J., Heck C., Ellerik L., Merk V., Bald I. DNA origami based au–ag-core–shell nanoparticle dimers with single-molecule sers sensitivity // Nanoscale. 2016. V. 8. № 10. P. 5612–5620.

https://doi.org/10.1039/c5nr08674d

101. *Rajendran A., Endo M., Sugiyama H.* Single-molecule analysis using DNA origami // Angewandte Chemie International Edition. 2011. V. 51. № 4. P. 874–890.

https://doi.org/10.1002/anie.201102113

102. *Adhikari S., Smit R., Orrit M.* Future paths in cryogenic single-molecule fluorescence spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry C. 2023. V. 128. № 1. P. 3–18.

https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c06564

103. *Adhikari S., Orrit M.* Progress and perspectives in single-molecule optical spectroscopy // The Journal of Chemical Physics. 2022. V. 156. № 16. P. 160903.

https://doi.org/10.1063/5.0087003

104. Naumov A.V., Gorshelev A.A., Gladush M.G., Anikushina T.A., Golovanova A.V., Köhler J., Kador L. Micro-refractometry and local-field mapping with single molecules // Nano Letters. 2018. V. 18. № 10. P. 6129–6134.

https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01753

105. Gladush M.G., Anikushina T.A., Gorshelev A.A., Plakhotnik T.V., Naumov A.V. Dispersion of lifetimes of excited states of single molecules in organic matrices at ultralow temperatures // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2019. V. 128. № 5. P. 655–663.

https://doi.org/10.1134/s1063776119030038

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

- Рис. 1. (а) Оригинальная 3D-схема, созданная авторами, иллюстрирующая синтезированные параллелепипедные пластины ДНК-оригами типа PF-2 Cuboid (61 × 52 нм) с нецентрально расположенной прямоугольной апертурой (15 × 9 нм). Каждый цилиндр соответствует ДНК-спирали скэффолда, соединённой короткими степлами (число цилиндров показано условно для упрощения). Данная модель представляет собой концептуальную адаптацию детализированного дизайна производителя с целью подчеркнуть геометрию и расположение апертуры. (б) Вид сбоку отдельного сегмента для оценки толщины структуры (кружок обозначает поперечное сечение одной ДНК-цепи скэффолда). (с) ПЭМ-изображение оригинальных PF-2 кубоидов, предоставленное с разрешения производителя (Tilibit nanosystems GmbH, Германия). Вставка показывает увеличенное изображение отдельной структуры.
- Рис. 2. Иллюстрация к протоколу синтеза ДНК-оригами: агарозный гельэлектрофорез сборки ДНК-оригами. Справа показаны фотографии кюветы после
 проведения электрофореза. Полосы, выделенные красными прямоугольниками,
 соответствуют свернутым структурам ДНК-оригами; полоса выше соответствует
 несвернутому скэффолду, а широкие «пятна» ниже короткоцепочечным ДНК-степлам.
 Успешная сборка PF2 Cuboid подтверждается наличием отчётливой полосы (выделена
 красным), которая мигрирует быстрее, чем цепь скэффолда, но медленнее, чем степлы. Это
 согласуется с повышенной компактностью собранной структуры по сравнению с линейным
 скэффолдом, при том что она остаётся более крупной, чем отдельные степлы.
- **Рис. 3.** (а) АСМ-изображение поверхности образца ДНК-оригами (500 нм × 500 нм, 250 × 250 точек, 0.5 Гц на линию), полученное на периферии капли после высыхания. На изображении видны несколько кольцевидных структур, соответствующих отдельным РF2-кубоидам, а также остатки ДНК-цепи скэффолда. (б) Поперечное сечение (жёлтая

пунктирная линия) выбранной одиночной ДНК-цепи скэффолда, полученное методом ACM.

Рис. 4. (а) АСМ-изображение поверхности образца ДНК-оригами (1 мкм \times 1 мкм, 200×200 точек, 0.5 Γ ц на линию), полученное на периферии капли после высыхания. На изображении видны равномерно распределённые кольцевидные структуры, соответствующие отдельным РF2-кубоидам. (б) Статистическое распределение максимальной высоты по оси Z (Z_{max}), измеренной для отдельных частиц. (в) Статистическое распределение максимального диаметра (D_{max}) частиц.

Рис. 5. (а) АСМ-изображение одиночной изолированной структуры ДНК РF2-кубоид. (б) «Бинарное» модельное изображение данной структуры ДНК. (в) Аппаратная функция (АФ) АСМ-зонда, рассчитанная по данным (а) и (б) методом численного решения двумерного интегрального уравнения, описывающего свёртку идеальной структуры с искомой АФ (нормированной на амплитуду 1). (г) Контрольное изображение одиночного РF2-кубоида, восстановленное из (а) путём компьютерной деконволюции с найденной АФ. Высота структур закодирована цветом.

Рис. 6. АСМ-изображение участка образца (пунктирный красный квадрат на Рис.4а) размером 440 × 440 нм до (а) и после (б) деконволюции с использованием аппаратной функции зонда, рассчитанной согласно описанию в тексте.

Рис. 7. (а) Скорректированное АСМ-изображение раствора ДНК-оригами–КТ, осаждённого на стеклянную подложку. (б) Поперечные сечения двух изолированных нанообъектов, которые идентифицируются как одиночный РF2-кубоид (зелёная сплошная линия, зелёный квадрат на (а)) и РF2-кубоид с присоединённой одиночной коллоидной квантовой точкой типа «ядро—оболочка—лиганд» (фиолетовая штрихпунктирная линия, фиолетовый квадрат на (а)).

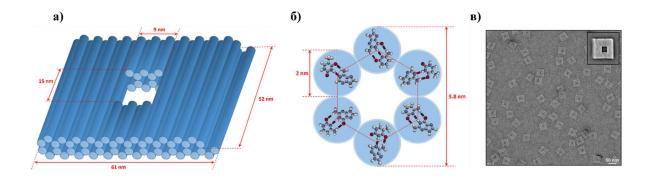


Рисунок 1. Аржанов

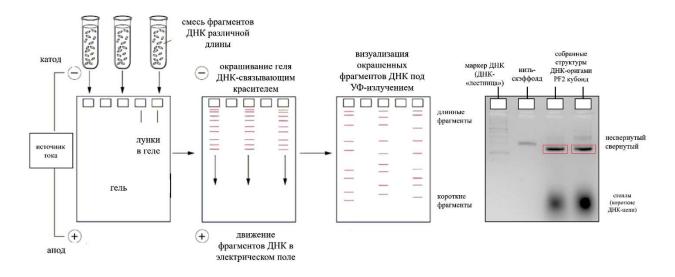


Рисунок 2. Аржанов

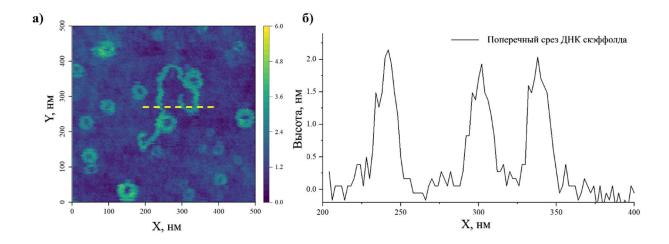


Рисунок 3. Аржанов

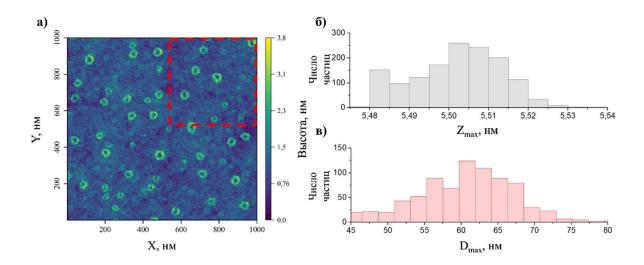


Рисунок 4. Аржанов

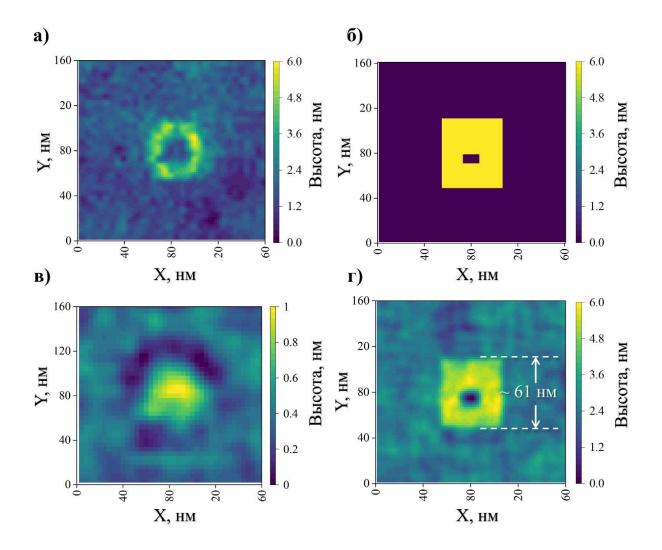


Рисунок 5. Аржанов

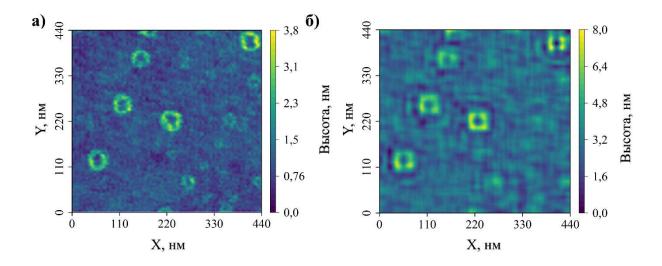


Рисунок 6. Аржанов

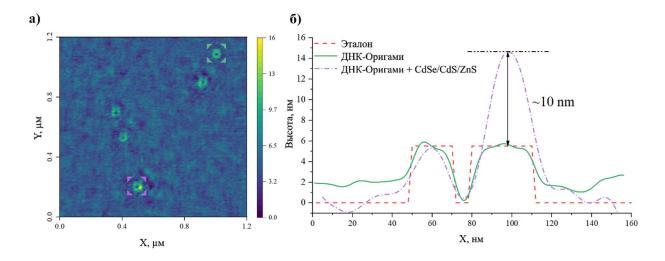


Рисунок 7. Аржанов