

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11102>

**Локализация молекул белка Dps *E.coli* в матрице нитевидного кремния по данным растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии**

Е. В. Паринава<sup>✉1</sup>, С. С. Антипов<sup>1,2</sup>, V. Sivakov<sup>3</sup>, Е. А. Беликов<sup>1</sup>, О. А. Чувенкова<sup>1</sup>,  
Ю. С. Какулия<sup>1</sup>, С. Ю. Требунских<sup>1</sup>, М. С. Скоробогатов<sup>1</sup>, Р. Г. Чумаков<sup>4</sup>, А. М. Лебедев<sup>4</sup>,  
В. Г. Артюхов<sup>1</sup>, С. Ю. Турищев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

<sup>2</sup>Институт биофизики клетки РАН  
ул. Институтская, 3, Пущино, 142290, Российская Федерация

<sup>3</sup>Leibniz Institute of Photonic Technology, Department Functional Interfaces.  
Albert Einstein st. 9, 07745 Jena, Germany

<sup>4</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
пл. Академика Курчатова, 1, Москва 123182, Российская Федерация

**Аннотация**

Работа посвящена исследованиям особенностей морфологии и её взаимосвязи с составом поверхности и внутренней части массивов нитевидного кремния в результате совмещения с наноматериалом природного происхождения – бактериальным ферритинподобным белком Dps.

Нитевидный кремний формировался методом жидкофазного металл-ассистированного химического травления. Для получения рекомбинантного белка в качестве продуцентов использовались клетки *Escherichia coli* BL21\*(DE3), а очистку осуществляли хроматографически. Совмещение нитевидного кремния с молекулами белка проводилось путем его наслаивания в лабораторных условиях с последующим высушиванием. Полученный в результате гибридный материал изучался методом растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Исходные массивы нитевидного кремния имеют резкие границы в поверхностной части. Диаметр нитей кремния составляет около 100 нм, в то время как расстояния между нитями могут варьироваться в широких пределах, достигая нескольких сотен нанометров или быть менее 100 нанометров, в зависимости от условий формирования, при отсутствии заметных переходных слоев. Формируемые таким образом поры доступны для заполнения белком при осаждении.

Продемонстрирована эффективность применения метода растровой электронной микроскопии для изучения морфологии гибридного материала "нитевидный кремний – бактериальный белок Dps" и метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии совместно с ионным травлением для изучения состава и физико-химического состояния. Взаимодополняющими результатами показано, что молекулярная культура, представляющая собой раствор олигомеров рекомбинантного белка Dps бактериальных клеток *E.coli*, может проникать вглубь пор нитевидного массива, обладающего чрезвычайно развитой поверхностью. Продемонстрирована возможность управлять наполнением массивов нитевидного кремния при варьировании морфологии пор и иных режимов формирования структур, их поверхности.

✉ Паринава Елена Владимировна, e-mail: [parinova@phys.vsu.ru](mailto:parinova@phys.vsu.ru)

© Паринава Е. В., Антипов С. С., Sivakov V., Беликов Е. А., Чувенкова О. А., Какулия Ю. С., Требунских С. Ю., Скоробогатов М. С., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Артюхов В. Г., Турищев С. Ю., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Полученные данные могут быть использованы при проработке возможностей функционализации развитой поверхности кремниевых нитей путем их управляемого покрытия при контролируемой доставке биогридного материала.

**Ключевые слова:** наноструктуры, биомолекулы, гибридные материалы, развитая поверхность, рекомбинантный ферритинподобный белок Dps, нитевидный кремний, растровая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

**Источник финансирования:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках научного проекта № 19-72-20180. Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации СП-189.2021.1 для молодых ученых в части формирования массивов нитевидного кремния, методологии работ с молекулами белка из клеточного материала *E.coli*.

**Для цитирования:** Паринава Е. В., Антипов С. С., Sivakov V., Беликов Е. А., Чувенкова О. А., Какулия Ю. С., Требунских С. Ю., Скоробогатов М. С., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Артюхов В. Г., Турищев С. Ю. Локализация молекул белка Dps *E.coli* в матрице нитевидного кремния по данным растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 207–214. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11102>

**For citation:** Parinova E. V., Antipov S. S., Sivakov V., Belikov E. A., Chuvenkova O. A., Kakuliia I. S., Trebunskikh S. Yu., Skorobogatov M. S., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Artyukhov V. G., Turishchev S. Yu. Localization of the *E.coli* Dps protein molecules in a silicon wires matrix according to scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 207–214. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11102>

## 1. Введение

Одним из современных и актуальных направлений развития технологий формирования новых функциональных наноматериалов, представляющих высокий научный и практический интерес, является создание и изучение структур на основе совмещения известных и хорошо технологически проработанных неорганических наноматериалов и биополимеров, в том числе природного происхождения [1, 2]. Широко известный нитевидный кремний (Si-NW) остается привлекательным для исследователей материалом из-за простой, хорошо отработанной и экономичной технологии его получения, способности к фотолюминесценции в видимой области спектра при комнатной температуре [3, 4] и возможности использования таких структур для генерации водорода [5]. Наличие у Si-NW чрезвычайно развитой поверхности является важной характеристикой, которая усиливает привлекательность этого материала. Адресная доставка наночастиц, в том числе нано- биогридных, их контролируемое распределение при функционализации 3D-развитых поверхностей является актуальным направлением применения нитевидного кремния [6–8].

Одним из характерных примеров образования природного функционального нано- биогридного материала является накопление неорганических наночастиц внутри природной белковой молекулы [7, 9]. Белок Dps (ДНК-связывающий белок голодающих клеток) бактерий *Escherichia coli* является представителем бактериальных ферритинов [10]. Размер внешней оболочки бактериального белка Dps составляет око-

ло 9 нм. Белковая часть включает 12 одинаковых субъединиц со структурой гомододекамера [9, 10]. Молекулы белка Dps способны осуществлять накопление (депонирование) ионов железа, накапливая их в виде неорганических наночастиц системы железо–кислород [9] внутри полых частей белка, обладающей диаметром до 5 нм [9, 10]. Таким образом, додекамер Dps является потенциальным контейнером природного происхождения, который может служить для накопления, хранения и адресной доставки наноматериалов, в том числе в различные матрицы с развитой 3D поверхностью. Следовательно, вопрос изучения результата совмещения массивов нитевидного кремния Si-NW с олигомерами рекомбинантного белка Dps, полученного из клеток *E. coli*, является актуальным с точки зрения разработки и применения новых гибридных материалов, сочетающих неорганические структуры, обладающие заданными свойствами, с функциональными наноматериалами природного происхождения.

Ранее методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), нами была показана потенциальная возможность заполнения развитой и доступной для функционализации поверхности нитевидного кремния молекулами белка Dps *E. coli* [6, 8]. В настоящей работе данные о морфологии дополнены результатами применения метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), чувствительного к составу и физико-химическому состоянию поверхности изучаемого объекта, совместно с фокусированным ионным травлением с целью установления возможности заполнения пространства между нитями Si-NW молекулярной культурой рекомбинантного белка.

## 2. Экспериментальная часть

Нитевидный кремний был сформирован методом металл-ассистированного жидкофазного химического травления [3, 4]. Подложки кристаллического кремния *p*- и *n*- типов (удельная проводимость  $\sim 1\text{--}5 \text{ }\Omega/\text{см}$  и  $< 0.02 \text{ }\Omega/\text{см}$  соответственно) промывались 10 секунд в растворе 2%-ной плавиковой кислоты HF. Осаждения наночастиц серебра на поверхность пластин проходило путем погружения в раствор  $\text{AgNO}_3$  (0.01 М) и HF (5 М) на 15 с (подложки *p*- типа) и 45 с (подложки *n*- типа). Затем проводилось травление в 30%-ном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  и HF (5 М) в течение 180 секунд с последующим удалением наночастиц серебра промывкой в растворе  $\text{HNO}_3$  (65 %) в воде в течение 10 минут. Сформированные таким образом структуры высушивались на воздухе в лабораторных условиях.

Клетки бактерий *Escherichia coli* BL21\*(DE3), далее *E.coli*, трансформированные pGEM\_dps, использовались в качестве продуцентов для получения рекомбинантного белка Dps. Подробные сведения о получении рекомбинантного белка, методе его выделения и очистке, удаления неорганических компонентов с помощью ступенчатого гидролиза и диализа, приведены в работе [9]. Раствор белка имел концентрацию 2 мг/мл в буфере, содержащем 10 mM NaCl, 50 mM tris-HCl (pH 7.0) и 0.1 mM EDTA. Размеры белковых молекул контролировались методом динамического светорассеяния [11]. Было произведено однократное наслаивание 10 мкл раствора молекул белка на поверхность массивов Si-NW с последующим высушиванием в лабораторных условиях.

Морфология поверхностей исходного массива Si-NW и гибридной структуры на его основе с наслаиванием белком исследовались методом растровой электронной микроскопии. Использовался микроскоп Carl Zeiss ULTRA 55 в режиме регистрации вторичных электронов с малым значением ускоряющего напряжения 2 кВ, что необходимо для работы со структурами биологического происхождения. Для оценки площадей, занимаемых нитевидным массивом и пустотами, а также степени заполнения массивов молекулярной культурой использовался программный пакет Image J.

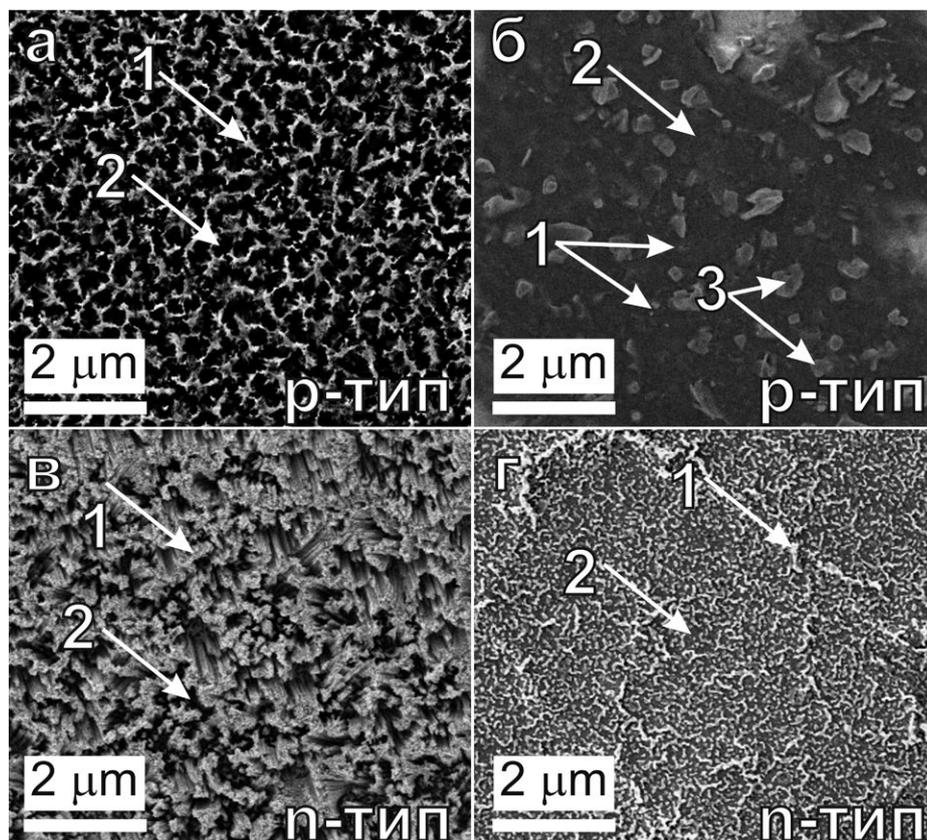
Исследования методом РФЭС производились на модуле ЭСХА сверхвысоковакуумной экспериментальной станции НАНОФЭС синхротрона «Курчатов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Москва), оснащенном анализатором энергий электро-

нов SPECS Phoibos 150 [12]. Использовалось монохроматизированное AlK $\alpha$  излучение рентгеновской трубки (1486.61 эВ), глубина информативного слоя составила  $\sim 2\text{--}3 \text{ нм}$  [13]. Были зарегистрированы обзорные спектры в диапазоне энергий связи 0–850 эВ. Для нормализации и калибровки данных был использован стандартный подход, основанный на независимой регистрации сигнала чистой золотой фольги (Au 4f). Для идентификации особенностей обзорных спектров использовались известные базы данных, из которых были выбраны актуальные и наиболее точные (монохроматические) спектры [13–15]. Фокусированный источник травления поверхности ионами аргона использовался при ускоряющем напряжении 3 кВ с длительностью травления 20 минут. Площадь участка травления выбиралась с превышением области поверхности, от которой регистрировались данные РФЭС.

## 3. Результаты и обсуждение

Данные РЭМ, полученные для исходных массивов нитевидного кремния подложек *p*- и *n*- типа, приведены на рис. 1 (а, в) и в том же масштабе для массивов нитевидного кремния после наслаивания молекулярной культуры белка, полученной от бактерий *E.coli* рис. 1 (б, г) соответственно. Для подложек *p*- типа, с учетом их значительно большей удельной проводимости ( $\sim 1\text{--}5 \text{ }\Omega/\text{см}$ ) по сравнению с подложками *n*- типа ( $< 0.02 \text{ }\Omega/\text{см}$ ), было выбрано меньшее время осаждения серебра согласно [3]. Это привело к образованию меньших по размеру наночастиц Ag на поверхности кристаллического кремния *p*- типа и при прочих равных условиях к более выраженному формированию нитей в процессе травления. Для массивов нитевидного кремния подложек *p*- типа характерно более однородное распределение пустот субмикронного размера  $\sim 200\text{--}500 \text{ нм}$  между нитями, наряду с равномерными, в целом, размерами стенок. В то же время для подложек *n*- типа наблюдаются крупные пустоты аналогичного размера совместно со значительно меньшими, размером около 10–100 нм. Сформированные характерные верхние части нитей обозначены стрелкой 1, а пустоты обозначены стрелкой 2 на рис. 1 (а, в). Все наблюдаемые пустоты массивов нитевидного кремния представляются доступными для заполнения в результате наслаивания молекул белка Dps, обладающими размером до 10 нм.

После наслаивания молекулярной культуры рекомбинантного бактериального белка Dps



**Рис. 1.** Растровая электронная микроскопия поверхности исходных образцов массивов нитевидного кремния, сформированных из подложек *p*-типа (а) и *n*-типа (в), а также после наложения молекулярной культуры белка Dps (б) и (г), соответственно. 1 – вершины нитей (стенок пустот), 2 – пустоты между нитями, 3 – частицы соли NaCl после высушивания

*E.coli* и последующего высушивания морфология поверхности изменилась. На рис. 1 приведены данные РЭМ для подложек *p*-типа (рис. 1б) и *n*-типа (рис. 1г). Приведенные данные свидетельствуют о явном переполнении объемов в пустотах нитевидного массива подложки *p*-типа в присутствии молекул Dps (рис. 1б). Отдельные небольшие участки, вероятнее всего, представляют собой наиболее верхние части нитей (стрелка 1). На поверхности также находятся достаточно крупные образования субмикронных размеров, которые предположительно представляют собой остаточную соль из культуральной среды, в которой культивировались клетки-продуценты, или что более вероятно, буферного раствора, используемого для поддержания конформации додекамера Dps, в котором происходило непосредственное наслаивание молекулярной культуры. Этой солью, согласно протоколу экспериментов, является NaCl. Однако следы выхода соли не отмечены для нитевидного кремния, сформированного на подложках *n*-типа (рис. 1г). Здесь также можно от-

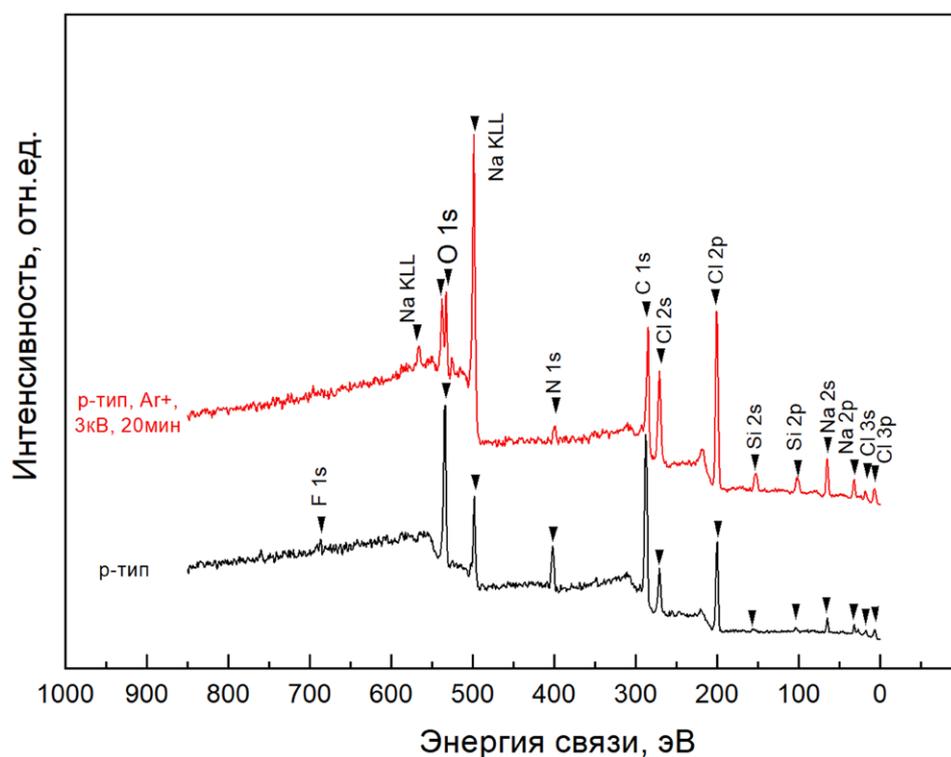
метить наполнение пустот (стрелка 2), однако со значительно большим количеством непокрытых вершин нитей кремния. При условии выдержки единых условий эксперимента мы связываем это наблюдение с большим объемом сформированных пустот нитевидного массива, доступных для заполнения молекулярной культурой. Увеличенное в три раза время осаждения серебра на поверхность (размер наночастиц серебра согласно [3] больше) при гораздо меньшем удельном сопротивлении подложек *n*-типа по сравнению с *p*-типом приводит к более выраженной «растравленности» и, как следствие, большим объемам пространства между ними, доступным для заполнения, что находится в хорошем согласии с [3, 6, 8]. Отсутствие образований NaCl на поверхности предположительно можно объяснить проникновением соли вглубь пор, до образования крупных частиц в результате высушивания.

Обзорные спектры РФЭС приведены на рис. 2 для подложек нитевидного кремния *p*-типа после наслаивания молекулярной культуры. Стоит отметить, что мы не приводим обзорные РФЭС

спектры исходных подложек обоих типов и массивов нитей до заполнения белком по причине их практически полной идентичности. Исключение составляют перераспределения интенсивностей  $2s$  и  $2p$  линий кремния по отношению к интенсивности линии  $1s$  кислорода, что связано, очевидно, с увеличением количества поверхности нитевидных массивов, доступной для окисления. Для массива нитей кремния после наслоения молекулярной культуры Dps клеток *E.coli* отмечаются все линии, соответствующие биологической компоненте изученного образца. В первую очередь  $1s$  линия углерода – наиболее значимая по интенсивности, а также присутствие  $1s$  линий азота и кислорода. Слабый по интенсивности набор линий натрия и хлора в совокупности с наблюдением заметной Na KLL Оже-линии свидетельствуют о некотором присутствии соли на поверхности. Сопоставление с результатами РЭМ может предполагать покрытие частиц NaCl, наблюдаемых микроскопически, слоем остаточной молекулярной культуры Dps. Помимо этого, стоит отметить наличие едва заметных линий  $2s$  и  $2p$  кремния, что подтверждает предположение о переполнении массива нитей, сформированных на подложке  $p$ -типа по данным РЭМ.

В отличие от работ, опубликованных ранее, в которых для травления использовались «мягкие» режимы [16, 7], в данной работе мы использовали относительно высокое ускоряющее напряжение ионов аргона (3 кВ) для удаления значительной части поверхности за 20 минут травления. Оценка скорости травления при использовании модуля станции НАНОФЭС наряду с калибровочными измерениями показывают скорость удаления для атомов кремния  $\sim 2.5$  нм/мин. Для остаточной части молекулярной культуры эта скорость может отличаться в несколько раз [17]. Удаление более 50 нм поверхности ионным пучком приводит к значительным изменениям. Линии NaCl становятся основными по интенсивности, подтверждая предположение, сделанное выше, о покрытии частиц соли остаточным белком. Интенсивности линий кремния тоже становятся более выраженными, что также предполагает удаление значительного количества белка с части поверхности, подвергнутой ионному травлению.

Наконец отметим, что после удаления части поверхности интенсивность линии  $1s$  кислорода практически не изменилась, однако пик стал двухкомпонентным. Сохранение интенсивности может быть связано с сохранением наполне-



**Рис. 2.** Обзорные РФЭС спектры образца нитевидного кремния, сформированного на подложке  $p$ -типа до (черным) и после (красным) травления ионным пучком ( $\text{Ar}^+$  3 кВ 20 мин). Отмечены характерные элементы, составляющие изученную поверхность пробы

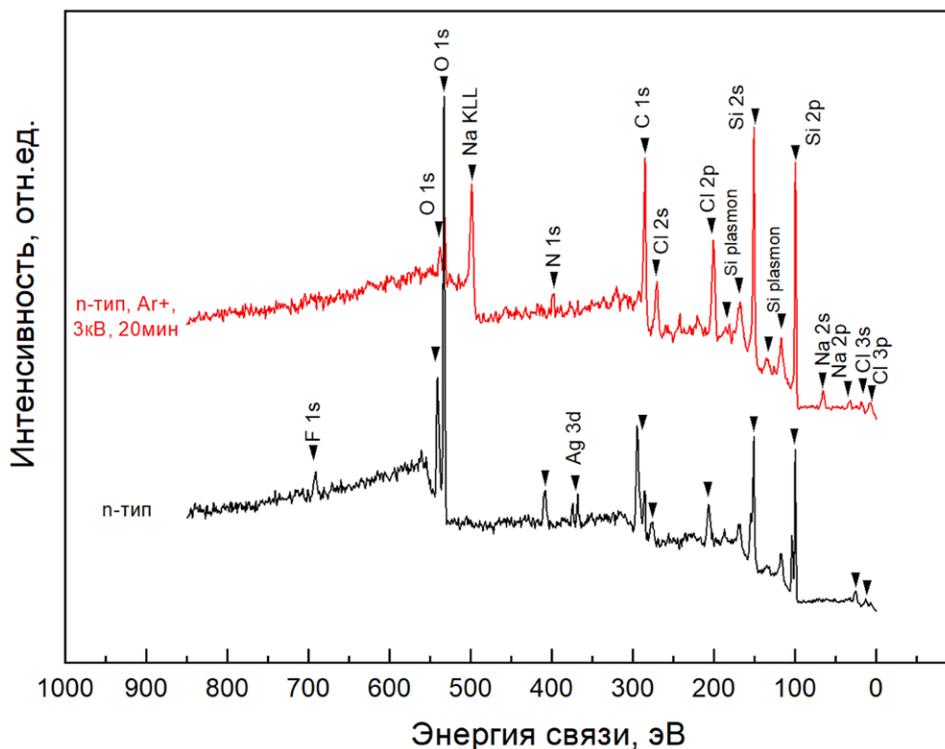
ния пустот молекулярной культурой. Появление второй компоненты пика кислорода может быть связано с вкладом естественного оксида кремния от нитевидного массива, «вскрытого» после ионного травления. Сохранение положения и относительной интенсивности линии углерода, очевидно основной для молекулярной культуры, подтверждает проникновение и наполнение пустот белком Dps при выбранных способе и режимах формирования.

Обзорные РФЭС спектры для нитевидного кремния подложки *n*-типа после наслаивания молекулярной культуры приведены на рис. 3. Отметим, что линии кремния являются здесь одними из основных, подтверждая наблюдения РЭМ, где отмечалось не столь выраженное, в отличие от случая подложек *p*-типа, наполнение пустот. Основной по интенсивности здесь является двухкомпонентная линия кислорода. Этот результат является, безусловно, совокупным вкладом атомов кислорода естественно-окисленных нитей кремния и белка в пустотах нитевидной матрицы.

Интенсивная линия углерода также свидетельствует о нахождении значительного количества белка в пустотах нитевидной матрицы,

как и линия азота. Слабый вклад линий хлора в обзорный спектр совместно с отсутствием линий натрия может свидетельствовать о незначительных остаточных следах соли в самых поверхностных слоях (~ 3 нм). Интересным наблюдением является линия дублета Ag 3*d*. Ее присутствие объясняется в три раза большим временем осаждения серебра на поверхность кремния для пластин *n*-типа по сравнению с *p*-типом при идентичном времени промывки после формирования нитевидного массива.

Как и в предыдущем случае, ионное травление приводит к изменению в физико-химическом состоянии изучаемой структуры. Линия кремния после травления становится однокомпонентной. Совместно с существенным понижением интенсивности двухкомпонентной линии 1*s* кислорода это наблюдение подтверждает заметное удаление естественного оксида кремния с развитой, в том числе по данным РЭМ (рис. 1), поверхности нитевидного массива. Линия 1*s* кислорода остается двухкомпонентной, а значит в пустотах сохраняется и белок молекул Dps, а увеличение интенсивности 1*s* линии углерода подтверждает это. Появление всех характерных для соли NaCl линий, наблюдаемых для структур на подложках



**Рис. 3.** Обзорные РФЭС спектры образца нитевидного кремния, сформированного на подложке *n*-типа до (черным) и после (красным) травления ионным пучком ( $Ag^+$  3 кВ 20 мин). Отмечены характерные элементы, составляющие изученную поверхность пробы

*p*-типа, подтверждает предположение, сделанное при анализе данных РЭМ, о нахождении остаточных после высыхания солей культуральной среды или буферных растворов в глубине пустот для нитевидных массивов подложек *n*-типа.

Наконец, присутствие атомов фтора на поверхности структур после наслаивания белка, уменьшение относительной интенсивности линии азота после ионного травления для структур, сформированных на основе подложек обоих типов, могут рассматриваться при необходимости, как предмет отдельных исследований. Помимо этого, отдельного рассмотрения заслуживает и вопрос удаления остаточных солей буферных растворов и культуральной среды клеток *E. coli* – продуцентов Dps.

#### 4. Выводы

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и растровой электронной микроскопии впервые продемонстрирована возможность эффективного заполнения пустот массивов нитевидного кремния молекулами бактериального ферритина Dps клеток *E. coli*.

Показано, что морфология исходного массива нитевидного кремния оказывает существенное влияние на характеристики заполнения пустот молекулярной культурой белка Dps. Установлена возможность управляемого заполнения массивов нитевидного кремния путем вариации морфологии пор и иных режимов формирования структур: удельное сопротивление исходных пластин кристаллического кремния, времени травления, характеристики наслаивания, концентрации солей рабочих растворов.

Полученные взаимодополняющие данные методов РЭМ и РФЭС могут быть использованы при проработке возможностей функционализации развитой поверхности кремниевых нитей путем управляемого покрытия при контролируемой доставке биогибридного материала.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Osminkina L. A., Gongalsky M. B., Motuzuk A. V., Timoshenko V. Y., Kudryavtsev A. A. Silicon nanocrystals as photo- and sono-sensitizers for biomedical applications. *Applied Physics B*. 2011;105: 665–668. <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4562-8>
2. Harrison P. M., Arosio P. The ferritins, molecular properties, iron storage and cellular regulation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*. 1996;1275(3): 161–203. [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(96\)00022-9](https://doi.org/10.1016/0005-2728(96)00022-9)
3. Sivakov V. A., Brönstrup G., Pecz B., Berger A., Radnóczi G. Z., Krause M., Christiansen S. H. Realization of vertical and zigzag single crystalline silicon nanowire architectures. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114: 3798–3803. <https://doi.org/10.1021/jp909946x>
4. Lo Faro M. J., Leonardi A. Al., D'Andrea C., ... Irrera A. Low cost synthesis of silicon nanowires for photonic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020;31: 34–40. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00672-y>
5. Ming T., Turishchev S., Schleusener A., ... Sivakov V. Silicon suboxides as driving force for efficient light-enhanced hydrogen generation on silicon nanowires. *Small*. 2021;17(8): 2007650. <https://doi.org/10.1002/sml.202007650>
6. Парина Е. В., Антипов С. С., Sivakov V., ... Турищев С. Ю. Исследования локализации белка Dps в матрице нитевидного кремния методом растровой электронной микроскопии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 644–648. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3741>
7. Парина Е. В., Антипов С. С., Беликов Е. А., ... Турищев С. Ю. Исследования био-наногибридного материала на основе бактериального ферритин-подобного белка DPS методами ПЭМ и РФЭС. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 265–272. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9267>
8. Parinova E. V., Antipov S. S., Belikov E. A., Kukulii I. S., Trebunskikh S. Y., Turishchev S. Y., Sivakov V. Localization of DPS protein in porous silicon nanowires matrix. *Results in Physics*. 2022;35: 105348. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105348>
9. Antipov S., Turishchev S., Purtov Yu., ... Ozoline O. The oligomeric form of the Escherichia coli Dps 3 protein depends on the availability of iron ions. *Molecules*. 2017;22(11): 1904. <https://doi.org/10.3390/molecules22111904>
10. Zhang Y., Fu J., Chee S. Y., Ang E. X., Orner B. P. Rational disruption of the oligomerization of the mini-ferritin *E. coli* DPS through protein–protein interface mutation. *Protein Science*. 2011;20(11): 1907–1917. <https://doi.org/10.1002/pro.731>

11. Turishchev S. Yu., Antipov S. S., Novolokina N. V., ... Domashevskaya E. P. A soft X-ray synchrotron study of the charge state of iron ions in the ferrihydrite core of the ferritin Dps protein in *Escherichia coli*. *Biophysics*. 2016;61(5): 705–710. <https://doi.org/10.1134/s0006350916050286>

12. Lebedev A. M., Menshikov K. A., Nazin V. G., Stankevich V. G., Tsetlin M. B., Chumakov R. G.. NanoPES photoelectron beamline of the Kurchatov Synchrotron Radiation Source. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2021;15(5): 1039–1044. <https://doi.org/10.1134/s1027451021050335>

13. John F. Moulder *handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Published by Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division 6509 Flying Cloud Drive Eden Prairie, Minnesota 55344 United States of America; 1992.

14. *Handbook of the elements and native oxide*. XPS International, Inc.; 1999.

15. [srdata.nist.gov/xps](http://srdata.nist.gov/xps)

16. Turishchev S. Yu., Chuvenkova O. A., Parinova E. V., ... Sivakov V. XPS investigations of MOCVD tin oxide thin layers on Si nanowires array. *Results in Physics*. 2018;11: 507–509. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.09.046>

17. Hüfner S. Very high resolution photoelectron spectroscopy. In: *Lecture Notes in Physics*. Berlin Heidelberg: Springer; 2007. <https://doi.org/10.1007/3-540-68133-7>

## Информация об авторах

*Парина Елена Владимировна*, к. ф.-м. н., доцент кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2817-3547>  
parinova@phys.vsu.ru

*Антипов Сергей Сергеевич*, д. б. н., доцент кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3244-1428>  
ss.antipov@gmail.com

*Сиваков Владимир*, PhD, руководитель группы, Leibniz Institute of Photonic Technology (Jena, Germany).

<https://orcid.org/0000-0002-3272-501X>  
vladimir.sivakov@leibniz-ipht.de

*Беликов Евгений Александрович*, инженер совместной лаборатории «Атомное и электронное строение функциональных материалов», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8336-2231>  
belikov@phys.vsu.ru

*Чуvenkova Ольга Александровна*, к. ф.-м. н., с. н. с. совместной лаборатории «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5701-6909>  
chuvenkova@phys.vsu.ru

*Какулия Юлия Сергеевна*, ведущий инженер кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0953-9024>  
kakuliia@phys.vsu.ru

*Требунских Сергей Юрьевич*, к. ф.-м. н., н. с. совместной лаборатории «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2481-2797>  
trebunskikh@phys.vsu.ru

*Скоробозатов Матвей Сергеевич*, студент кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9051-8174>  
mataska7111@gmail.com

*Чумаков Ратибор Григорьевич*, к. ф.-м. н., с. н. с. НИЦ «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3737-5012>  
ratibor.chumakov@gmail.com

*Лебедев Алексей Михайлович*, к. ф.-м. н., с. н. с. НИЦ «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9998-8941>  
lebedev.alex.m@gmail.com

*Артюхов Валерий Григорьевич*, д. б. н., профессор, заведующий кафедрой биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5872-8382>  
artyukhov@bio.vsu.ru

*Турицев Сергей Юрьевич*, д. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>  
tsu@phys.vsu.ru

*Поступила в редакцию 23.11.2022; одобрена после рецензирования 05.12.2022; принята к публикации 08.12.2022; опубликована онлайн 25.06.2023.*