

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет радіоелектроніки

Факультет _____ Електронної та біомедичної інженерії
(повна назва)

Кафедра _____ Мікроелектроніки електронних приладів та пристроїв
(повна назва)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
Пояснювальна записка

Рівень вищої освіти _____ другий (магістерський)
(рівень вищої освіти)
«Квантові точки для використання у електроаналітичних системах»
(тема)

Виконав: студент 2 курсу II рівня вищої освіти
групи _____ МНПм-20-1

_____ Красносельський А.О.
(прізвище, ініціали)

спеціальності 153 – _____ «Мікро- та наноелектронні
прилади і пристрої»
(код і повна назва спеціальності)

Тип програми _____ освітньо-професійна
Освітня програма «Мікро- та наноелектронні
прилади і пристрої»
(повна назва освітньої програми)

Керівник _____ проф. Стрілкова Т. О.
(посада, прізвище, ініціали)

Допускається до захисту

Зав. кафедри _____
(підпис)

_____ Бондаренко І.М.
(прізвище, ініціали)

2021 р.

Харківський національний університет радіоелектроніки

факультет Електронної та біомедичної інженерії
Кафедра Мікроелектроніки електронних приладів та пристроїв
Рівень вищої освіти другий (магістерській)
спеціальність 153 «Мікро- та наносистемна техніка»
(шифр и назва)
Тип програми освітньо-професійна
Освітня програма «Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої»
(назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедри _____

(підпис)

« ____ » _____ 20 ____ р.

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

студентові Красносельському Андрію Олександровичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: Квантові точки для використання у електроаналітичних системах

ЗАТВЕРДЖЕНА наказом по університету від " 08 " листопада 2021 р. № 1668 Ст

2. Термін подання студентом роботи до екзаменаційної комісії _____

3. Вихідні дані до роботи: Провести теоретичні та експериментальні дослідження щодо використання електроду з нанесеною полімерною плівкою з наночастинок CdSe/ZnS у комплексі електрохемілюменісцентного аналізатора.

4. Перелік запитань, що потрібно опрацювати в роботі Вступ. 1. Застосування нанотехнологій в медицині. 2. Переваги використання методу лазерної фрагментації для синтезу наночастинок CdSe. 3. ЕХЛ-системи з напівпровідниковими наночастками. 4. Експериментальне обладнання для проведення ЕХЛ аналізу. 5. Експериментальні вимірювання.

5. Перелік графічного матеріалу із зазначенням креслеників, схем, плакатів, комп'ютерних ілюстрацій (слайдів)

Демонстраційний матеріал – 15 шт

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів роботи	термін Виконання етапів роботи	Примітка
1	Інформаційно-тематичний пошук та огляд літературних джерел про квантові точки для використання у електроаналітичних системах.	08.11.21 – 14.11.21	Виконано
2	Інформаційно-тематичний пошук та огляд літературних джерел щодо методів отримання наноматеріалів.	15.11.21 – 21.11.21	Виконано
3	Інформаційно-тематичний пошук та огляд літературних джерел щодо електрогенерованої хемілюменісценції.	22.11.21 – 28.11.21	Виконано
4	Оформлення пояснювальної записки	29.11.21 – 05.12.21	Виконано
5	Оформлення графічних та демонстраційних матеріалів	01.12.21 – 06.12.21	Виконано
6	Проходження нормоконтролю та отримання рецензії	07.12.21 – 10.12.21	Виконано
7	Підготовка та захист кваліфікаційної роботи	10.12.21 – 16.12.21	Виконано

Дата видачі завдання ____ 08.11.1021 р

студент _____
(підпис)

Керівник роботи _____
(підпис)

проф. каф. МЕЕПП Стрілкова Т. О.
(посада, прізвище, ініціали)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра: 51 с., 19 рис., 1 табл., 25 джерел.

КВАНТОВІ ТОЧКИ, СЕЛЕНІД КАДМІЮ, НАНОМАТЕРІАЛИ,
ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМЕНІСЦЕНЦІЯ.

Об'єкт дослідження: квантові точки CdSe/ZnS.

Предмет дослідження: використання електроду з нанесеною полімерною плівкою з наночастинок CdSe/ZnS у комплексі електрохемілюменісцентного аналізатора.

Мета роботи: продемонструвати правильність гіпотези про можливість електрохемілюмінесценції (ЕХЛ) при використанні електрода з полімерною наноплівкою CdSe/ZnS, а також перевірити можливість використання цього електрода на прикладі сореагенту (трипропіламін), як моделі біогенних амінів.

Методи дослідження: підготовка та налаштування обладнання, приготування фосфатного буферного розчину, нанесення тонких плівок CdSe/ZnS та проведення дослідження електрохемілюменісценції.

Результати дослідження: було показано, що електроди з нанесеними тонкими плівками, які містили квантові точки CdSe/ZnS, можна використовувати для ЕХЛ-аналізу та було доведено, на прикладі співреагента трипропіламіна, їх здатність детектувати біогенні аміни.

ABSTRACT

The qualification work: 51 p., 19 fig., 1 table, 25 sources.

QUANTUM DOTS, CADMIUM SELENIDE, NANOMATERIALS,
ELECTROCHEMILUMINESCENCE.

Research object: CdSe / ZnS quantum dots.

Subject of research: using of an electrode with an applied polymer film from CdSe / ZnS nanoparticles in the complex of an electrochemiluminescence analyzer.

Purpose of the work: to demonstrate the correctness of the hypothesis about the possibility of electrochemiluminescence (ECL) when using an electrode with a polymer nanofilm CdSe / ZnS, and also to check the possibility of using this electrode as an example of a coreagent (tripropylamine) as a model of biogenic amines.

Research methods: preparation and adjustment of equipment, a phosphate buffer solution preparing, deposition of CdSe / ZnS thin films and conducting a study of electrochemiluminescence.

Research results: it was shown that electrodes with deposited thin films containing CdSe / ZnS quantum dots can be used for ECL analysis and it was proved, using the tripropylamine co-reagent as an example, their ability to detect biogenic amines.

ЗМІСТ

Перелік скорочень.....	7
Вступ.....	8
1 ЗАСТОСУВАННЯ НАНОТЕХНОЛОГІЙ В МЕДИЦИНІ.....	9
1.1 Використання наноматеріалів для аналітичних застосувань	10
1.1.1 Флуоресцентні квантові точки для використання в аналітичних методах у біомедицині.....	11
1.2 Потенційна токсичність наночастинок.....	14
2 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ	17
2.1 Синтез флуоресцентних нанокристалів CdSe (селенід кадмію) методом короткоімпульсної лазерної фрагментації.....	19
2.1.1 Роль розчинника для синтезу наночастинок CdSe методом короткоімпульсної лазерної фрагментації.....	21
2.1.2 Переваги використання методу лазерної фрагментації для синтезу наночастинок CdSe	23
2.2 Синтез оболонки сульфіду цинку (ZnS) на квантових точках CdSe.....	24
3 ЕЛЕКТРОГЕНЕРОВАНА ХЕМІЛЮМЕНІСЦЕНЦІЯ	27
3.1 ЕХЛ за рахунок іонної анігіляції.....	31
3.2 ЕХЛ за рахунок реакції зі співреагентом.....	33
3.3 ЕХЛ-системи з напівпровідниковими наночастками.....	35
4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ ЕХЛ АНАЛІЗУ	37
4.1 Комплекс для ЕХЛ-аналізу	37
4.1.1 Кюветний модуль ELAN-3D.....	38
4.1.2 Потенціостат Autolab PGSTAT302N.....	41
4.1.3 Цифровий лічильник фотонів "Pulsar"	42
4.2 Спін-коатер	42
5 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ВИМІРЮВАННЯ	44
5.1 Нанесення тонких плівок CdSe/ZnS методом спін-коатингу	44

5.2 Приготування розчину фонового електроліту	44
5.3 ЕХЛ-аналіз квантових точок CdSe/ZnS	45
5.3.1 Електрохімічні фонові вимірювання	45
5.3.2 ЕХЛ-аналіз	46
ВИСНОВКИ.....	48
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	49
ДОДАТОК А.....	52
ДОДАТОК Б	53

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

- БО – Біоб'єкт
ДМФ – Диметилформа́мід
ЕХЛ – Електрохе́мілюмінесценція
КТ – Квантові точки
НЧ – Наночастинки
ПК – Персональний комп'ютер
УФ – Ультрафіолетове випромінювання
ФЕП – Фотоелектронний помножувач
ФЛ – Фотолу́мінесценція
ХЛ – Хе́мілюмінесценція

ВСТУП

В останні роки дослідження у галузі нанотехнологій швидко прогресують. Нанотехнології перетворилися на міждисциплінарну науку, де дисципліни хімії, фізики, медичних наук, інженерії та молекулярної біології співпрацюють, обмінюються знаннями та створюють дослідницьку культуру, яка виходить за рамки класичних дисциплін. Фінансування нанотехнологій швидко збільшилося та стало популярним словом, яке добре помітне в порівнянні з іншими областями досліджень. Нанотехнології допомагають у просуванні широких суспільних цілей, таких як краще розуміння природи, збільшення продуктивності, покращення охорони здоров'я та розширення меж стійкого розвитку та людських здібностей.

Інноваційні підходи до нанотехнологій використовуються в різних галузях біомедицини. Біомедицина – це спеціалізоване нове поле діяльності нанотехнологій, де наночастинки використовуються як для терапевтичних так і для аналітичних застосувань.

Одним із новітніх аналітичних методів у біомедицини є метод, заснований на електрогенерованій хемілюмінесценції.

Метою даної роботи було довести справедливість гіпотези про можливість електрохемілюмінесценції з полімерними наноплівками з квантовими точками CdSe/ZnS та можливості використання наночастинок CdSe/ZnS в аналітичних вимірах електрохемілюмінесценції на прикладі трипропіламіну як співреагент.

1 ЗАСТОСУВАННЯ НАНОТЕХНОЛОГІЙ В МЕДИЦИНІ

Нанотехнологія – область прикладної науки і техніки, що займається вивченням властивостей об'єктів та розробкою пристроїв розмірів до нанометра. Нанотехнологія відноситься до матеріалів і систем, структури та компоненти яких мають нові біологічні, хімічні та фізичні властивості завдяки нанорозміру. Квантові точки, вуглецеві нанотрубки, наночастинки, наноматеріали та інші матеріали знаходяться в центрі уваги, тому що механічні, хімічні, електричні, магнітні, оптичні, електрооптичні та магнітооптичні властивості цих частинок залежать від їх властивостей маси та розміру. Нанотехнології працюють з матерією в наномасштабі і тому можуть використовуватися для просторого кола використання та для виробництва різних типів наноматеріалів та наноустроїв.



Рисунок 1.1 – Нанорозмір і наноструктури

Використання нанотехнологій у медицині стало великим просуванням у галузі охорони здоров'я. Класичні методи в медицині ґрунтуються на проблемах тканинного рівня та очевидних симптомах людини, тоді як наномедицина повністю не відповідає цьому. Звичайні технології також

залежать від складних та дорогих машин, роботів, медичних інструментів та імплантатів. Але основною метою наномедицини є виявлення проблем і деформацій на молекулярному і клітинному рівні, що й допомагає діагностувати та вилікувати захворювання до того, як воно почне поширюватися.

Нижче буде перераховано три основні взаємопов'язані та потужні молекулярні технології в наномедицині:

- молекулярні машинні системи.;
- пристрої та матеріали нанорозмірів;
- молекулярна медицина за допомогою геноміки, протеоміки та штучно розроблених мікроорганізмів.

Наночастинки – це платформа широкого спектра біологічних застосувань. Поверхня та основні властивості наносистем можуть бути розроблені для індивідуальних та мультимодальних застосувань, включаючи виявлення біомолекулярних ліків, терапевтичну доставку ліків, біосенсорну та біологічну візуалізацію. Активно почалося використання наночастинок для різних цілей, наприклад, *in vitro* (поза живим організмом, тобто в пробірці) або *in vivo* (всередині живого організму). Але все ж таки реалізація повного потенціалу наноматеріалів вимагає вирішення величезної низки питань, серед яких є питання про тривалі та гострі впливи на здоров'я БО. [19]

1.1 Використання наноматеріалів для аналітичних застосувань

У наноматеріалів незвичайна хімічна та фізична властивість, яка робить їх цікавими для розробки нових та модернізованих аналітичних пристроїв, а саме електрохімічних сенсорів та біосенсорів. Більшість видів наночастинок, наприклад, оксидні та напівпровідникові, використовуються в конструкціях біосенсорів та електрохімічних сенсорах, і вони можуть по-різному в сенсорних системах зображати свою роль. Важливими функціями, що забезпечуються наночастинками, є іммобілізація біомолекул, покращення

перенесення електронів між поверхнями електродів та білками, переміщення біомолекул та їх використання як реагент. [21]

Велика кількість діагностичних пристроїв потребують невеликої кількості аналітів, подібних до крові та інших фізіологічних рідин, які потрібно розділяти, розбавляти або змішувати, далі їх з іншими біомолекулами вводять у контакт. Найчастіше ці функції поєднуються з використанням надзвичайно міждисциплінарного підходу.

Важливу роль надання медичної допомоги всім органам відіграють аналітичні методи, і покращення досліджень у біомедичній аналітиці може призвести до загального процесу управління здоров'ям та лікування захворювання, що буде корисним у майбутньому.

Багатозначні та цікаві досягнення в галузі біотехнології, наномедицини та нових передових методів лікування у багатьох випадках залежать від впровадження медичної аналітики у стандартну клінічну практику. Нещодавно почали більше надавати часу розробці нових нанометричних матеріалів для біомедичних методів лікування та детектування. Виходячи із сукупності всіх цих факторів, можна помітити, що їх використання стало важливою роллю в медицині та діагностиці. [4]

У літературі можна знайти немалою кількість багатофункціональних наночастинок на основі карбону, полімерів та ліпідів, пропонованих для біомедичної візуалізації, діагностики та/або терапії. [8]

1.1.1 Флуоресцентні квантові точки для використання в аналітичних методах біомедицини.

Візуалізація та аналіз речовин на основі флуоресценції є надзвичайним інтересом, тому що методи на основі цього ефекту дуже чутливі, селективні та багатогранні. Приблизно за двадцять років значно розширився дозвіл візуалізації, досягнувши масштабності на один нанометр.

Можна виділити два типи флуоресцентних зображень. Перший – це

візуалізація на основі внутрішньофлуоресцентних (біо) хімічних речовин (тканина нікотинамід-аденін-днуклеодит, у морській та на морській воді сира нафта, у всіх типах рослин та у відкритому морі хлорофіл). Другий – це процес візуалізації зразків або клітин, зроблених флуоресцентним шляхом додавання синтетичних флуоресцентних зондів, наночастинок або сенсорів. Використання таких зондів дійсно є важливим для знаходження речовин, які не відображаються безпосередньо флуорометричною візуалізацією, але є ризик локального втручання з боку зонда або доданого матеріалу.

Доступність наноматеріалів для цілей візуалізації породила різні методи візуалізації з різними функціями, включаючи покращену яскравість (визначувану як квантова ефективність у часі поглинання) та інерція їх мікросередовища.

Вивчення флуоресцентних напівпровідникових нанокристалів перетворилися з електронних матеріалів на біологічні застосування. Наночастинки, на відміну від молекулярних зондів, часто не цитотоксичні і не страждають на неспецифічне зв'язування з клітинними біокомпромолекулами або небажаною секвестрацією. Зв'язування молекулярних зондів з клітинними білками впливають як на оптичні властивості зонда, і навіть на функцію білка чи зони зв'язування. На відміну від молекулярних зондів, пофарбовані наночастинки або внутрішньофлуоресцентні НЧ практично інертні і практично не взаємодіють із клітинними білками, а їх оптичні властивості не впливають на навколишні білки. Не дивно, що фотографічні спостереження всіх відомих наночастинок значно кращі, ніж у молекулярних зондів. Багато наночастинок легко інтерпретуються в клітинах і тканинах і навіть можуть бути націлені на певні області. У порівнянні з флуоресцентними білками наночастинки легше обробляються, і очікується більше результатів. Багато типів наночастинок комерційно доступні. Справедливо сказати, що наносенсори мають дуже

схожі, якщо не ідентичні, калібрувальні графіки при отриманні *in vitro* та *in vivo*. З іншого боку, молекулярні зонди щодо цього зовсім різні. [7]

Квантові точки (КТ) - це дуже маленькі частинки, що їх оптичні та електронні властивості відрізняються від їхнього розміру. Це часто зустрічається в напівпровідникових матеріалах. Квантові точки - важлива тема в галузі нанотехнологій. Квантові точки іноді називають штучним атомом - термін, який підкреслює окремий об'єкт із пов'язаними дискретними електронними станами, як у випадку із природними атомними частинками.

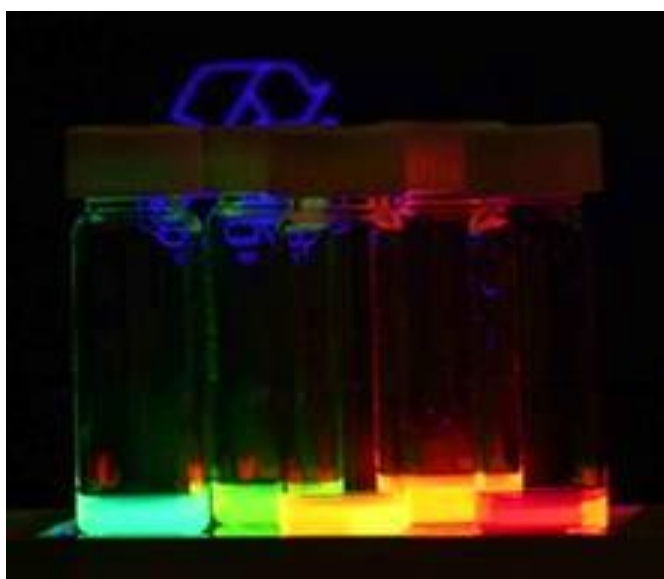


Рисунок 1.2 – Колоїдні квантові точки, опромінені ультрафіолетовим світлом

КТ мають проміжні якості між великими напівпровідниками і дискретними молекулами. Їх оптоелектронні характеристики відрізняються в залежності від їх габариту та форми. Більші квантові точки (наприклад, радіусом від 5 до 6 нм) випромінюють довші хвилі, що призводить до викидів таких кольорів, як помаранчевий або червоний. Квантові точки меншого розміру (наприклад, радіусом від 2 до 3 нм) випромінюють короткі довжини хвиль, внаслідок чого виходять такі кольори, як синій та зелений, втім, певні кольори та габарити квантових точок залежать від точного складу. (Рис 1.2)

Квантові точки або флуоресцентні напівпровідникові нанокристали

містять неорганічне ядро, а часом і оболонку, і біосумісне органічне покриття. Габарити варіюється від 5 до 50 нм. КТ широко використовуються в аналітичних методах як заміна невеликих молекул органічних флуорофорів і використовуються для відстеження біохімічних процесів, ракових клітин у живих організмах або інших речовин. Квантові точки демонструють більшу фотостабільність у порівнянні з традиційними невеликими молекулами органічних флуорофорів, показник екстинкції і квантовий вихід, крім цього можуть забезпечувати широкосмугове поглинання, невеликий спектр випромінювання, що настраюється, і напрямок багатовалентного ліганду. Було продемонстровано, що багато хімічних складів квантових точок мають флуоресцентні властивості, включаючи InAs/ZnS, InAs_xP_{1-x}/InP/ZnSe, CdTe/CdSe, Cu-In-Se. Квантові точки можуть ідентифікувати об'єкти і речовини, що цікавлять, після функціоналізації поверхні з використанням невеликих молекул, пептидів, білків або антитіл флуоресцентні.

Нові покоління квантових точок відкривають широкі можливості для дослідження внутрішньоклітинних процесів на мономолекулярному рівні, діагностики речовин, візуалізації клітин з високою роздільною здатністю та тривалого спостереження за клітинами *in vivo*. Однак зворотний бік квантових точок полягає в тому, що вони часто складаються з високотоксичних елементів. [22]

1.2 Потенційна токсичність наночастинок

Головним фактором служить токсичність наночастинок для живих клітин та організмів, який обмежує їх застосування в діагностиці та лікуванні. Дослідники нині часто стали зустрічатися з проблемою врівноважування позитивного терапевтичного або діагностичного ефекту наночастинок і сторонніх ефектів, пов'язаних з їх токсичністю, і часто запитують: «Які характеристики наночастинок збуджую окислювальний стрес?», «Який фундаментальний науковий принцип формо-залежної?».

Безпека має першорядне значення для будь-якого терапевтичного або діагностичного агента, що вводиться в біологічний предмет або розчин. Втім, звичайні агент створюють менше біологічних, хімічних та екологічних проблем, ніж наночастинки, які створюють безліч проблем у цьому плані. Багато наночастинок містять такі елементи, як кадмій, селен, телур, миш'як і свинець або їх комплекси, які мають гостру або хронічну токсичність для живих організмів. Зокрема, йдеться про репродуктивні ризики, імунотоксичність та канцерогенез, які виявляються виключно через тривалий часовий проміжок.

Від таких характеристик залежить токсичність наночастинок:

- фізико-хімічні властивості наночастинок впливають на спосіб їх взаємодії з клітинами і, отже, на їхню загальну потенційну токсичність;
 - форма. Наночастинки з великою кількістю поверхневих дефектів і, отже, з активнішими центрами здатні викликати пошкодження клітин;
 - поверхневий заряд часток може впливати на поглинання клітин частинками, а також на взаємодію з органелами та біомолекулами.
- [15]
- хімічні склади ядра та оболонки;
 - стабільність;
 - розмір.

Внаслідок вивчення статей, що описують дані життєздатності клітин у зразках, які дозволили провести аналіз токсичності квантових точок CdSe, з повною впевненістю можна зробити висновок, що нанотоксичність квантових точок тісно взаємодіють з їх поверхневими властивостями (включаючи зміни оболонки, ліганду та поверхні), діаметром та періодом дії. І щоб ідентифікувати важливий фактор, потрібно скласти конкретну модель та експериментальне завдання.

Токсичність наночастинок може проявлятися по-різному,

найпоширенішими механізмами токсичності НЧ є:

- шляхом перфорації наночастинки можуть зашкодити клітинні мембрани;
- НЧ можуть викликати окислення шляхом утворення вільних радикалів;
- НЧ можуть пошкоджувати компоненти цитоскелета, порушуючи внутрішньоклітинний транспорт та розподіл клітин;
- НЧ можуть порушити транскрипцію та викликати пошкодження ДНК, тим самим прискорюючи мутагенез;
- НЧ порушують мітохондрії та їх метаболізм, що призводить до дисбалансу енергії клітини;
- НЧ викликають структурні зміни мембранних білків і перешкоджають передачі речовин у клітини та з клітин, включаючи міжклітинний транспорт;
- за порушення нормального механізму клітинного метаболізму та метаболізму тканин/органів виступають НЧ, які активують синтез медіаторів запалення.

Для запобігання впливу потенційно токсичних квантових точок в аналітиці на корисні властивості наночастинок використовуються лабораторії, в яких на окремих зразках та клітинах стабілізуються за допомогою спеціального покриття, наприклад покриття нетоксичними матеріалами.

2 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Наночастинки заданого розміру і характеристик необхідні для різних використань, буває немало способів отримання НЧ. Зростання наночастинок можна визначити різними функціями розподілу, наночастинок за розмірами, фізико-хімічними властивостями наночастинок, умовами довкілля тощо. Отже, механізм зростання дозволяє контролювати виробництво НЧ і отримувати наночастинки з параметрами (наприклад, середній діаметр, стандартне відхилення, коефіцієнт полідисперсності, випромінювання фотонів і т. д.). [9]

Є два підходи для отримання наноматеріалів: один – це «зверху - вниз», а інший – підхід «знизу-вгору».

Розробка «зверху-вниз» – це створення матеріалів з використанням подібних технологій, як різання, фрагментація та дроблення. Лазерна фрагментація, лазерна абляція, фрезерування, нанолітографія, гідротермальний метод, фізичне осадження з парової фази та електрохімічний метод є підмножиною «згори донизу» технологій виробництва матеріалів нанорозмірів.

Компоненти, що складаються з одиничних молекул і утримують їх разом ковалентні сили, набагато сильніші за сили, які утримують разом макрокомпоненти, і ці компоненти створюються за допомогою методу «знизу-вгору». Цей метод означає, що наноструктури синтезуються на підкладці, утворюючи атоми один з одним, генеруючи кристалічні поверхні. Кристалічні площини додатково накладаються одна на одну, що призводить до синтезу наноструктур.

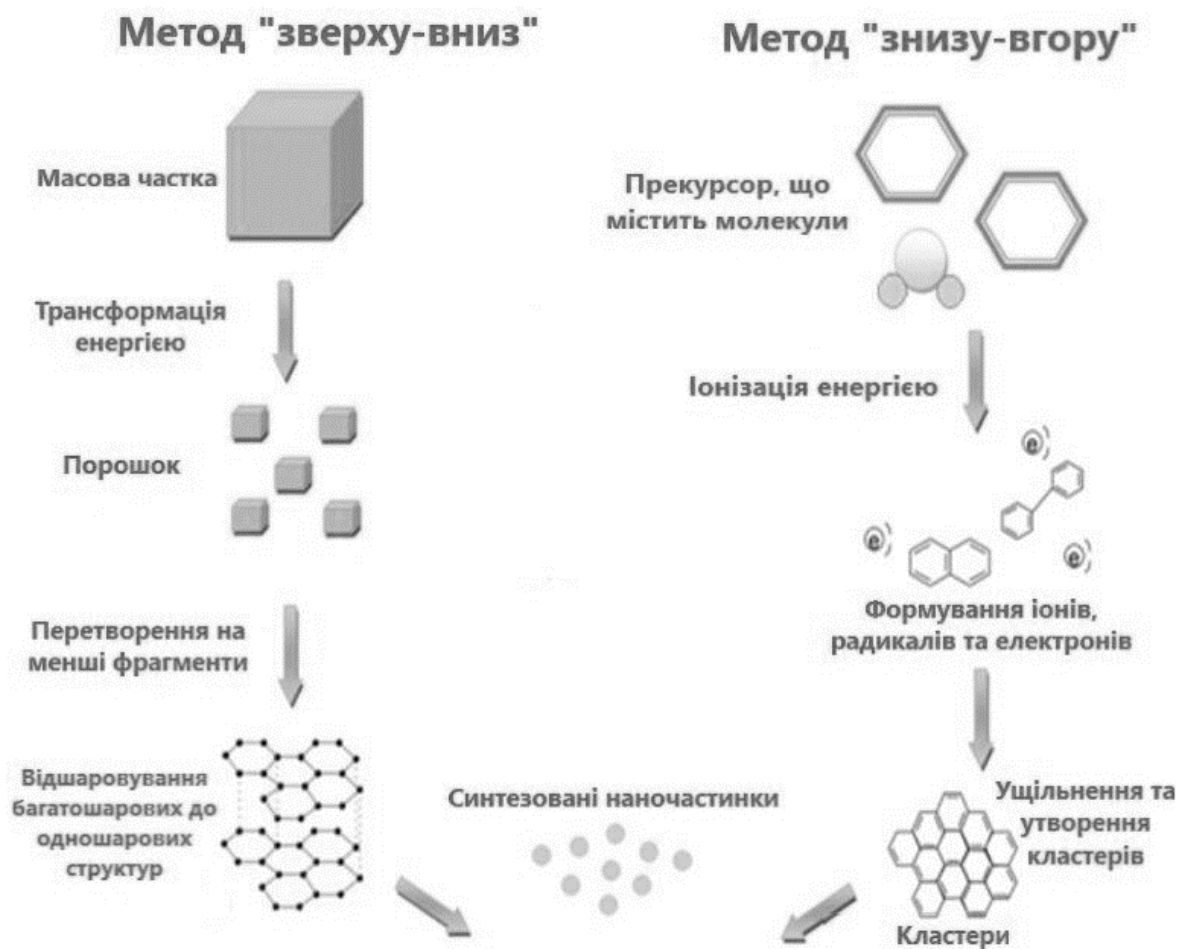


Рисунок 2.1 – Методи «згори донизу» та «знизу-вгору»

Sol-gel метод - універсальний м'який хімічний процес, який широко використовується для синтезу оксидів металів, кераміки та скла. У золь-гель методі зазвичай використовуються оксиди металів. Золь-гель процес полягає у переході системи від рідкого "золь" до "гелю" у твердій фазі. Потім гель сушать і проколюють при різних температурах для отримання нанопорошку. Завдяки цьому методу можна контролювати форму, морфологію та інші властивості фінальних матеріалів. [24]

Біосинтез наночастинок – це нова технологія. Ряд фізичних, біологічних і хімічних процесів призведе до синтезу НЧ, деякі з яких є новими, інші досить поширеними. Отже, як багатоклітинні, і одноклітинні організми виробляють неорганічні речовини як усередині, і поза клітини. Скажімо так, *Verticillium* sp. – це біомаса грибів під дією водного розчину AgNO_3 , який призводить до внутрішньоклітинного синтезу наночастинок срібла. Ступенем утворення

внутрішньоклітинних частинок, і з цього виходить, що розміром наночастинок можна певною мірою керувати, контролюючи параметри (наприклад, рН, температура, концентрація субстрату та час дії субстрату). Вчені також намагалися керувати формою та розміром наночастинок золота, що робляться позаклітинними мікроорганізмами,

У нанотехнологіях може практично будь-який елемент періодичної таблиці використовувати. Все залежить від необхідних властивостей та передбачуваного використання. [1]

2.1 Синтез флуоресцентних нанокристалів CdSe (селенід кадмію) методом короткоімпульсної лазерної фрагментації

Селенід кадмію (CdSe) є бінарною напівпровідниковою сполукою II-VI з оптичною шириною забороненої зони 1,85eV. Більшість поточних досліджень CdSe зосереджено на його наночастинок діаметром від 1 до 100 нм. Наночастинок CdSe виявляють фундаментальну властивість квантового вмісту, змінюючи енергетичні стани електронів, які обмежені дуже невеликими обсягами. Квантові точки, які беруть початок від властивостей наночастинок CdSe, можна контролювати за допомогою їх розмірів. Особливий інтерес для використання в оптоелектронних пристроїв, включаючи світлодіоди та фотоелектричні елементи в біомедицини як маркери через поведінку наночастинок.

Є кілька ефективних хімічних методів синтезу монодисперсних квантових точок напівпровідників II-VI, в яких різні функціональні групи використовуються для стабілізації НЧ. Одночасно виникають виключно фізичні підходи до виробництва НЧ, серед яких значну важливість відіграє лазерна абляція та фрагментація рідин. Лазерна абляція в рідинах зазвичай використовується для отримання наночастинок металів та певних неметалевих систем у суспензії. Крім лазерної абляції об'ємних мішеней, лазерна фрагментація мікрочастинок має дещо ширшу форму, що дозволяє

створювати колоїдні нанокристали з неорганічної або органічної сполуки. Цей метод дозволяє створювати нові речовини, які поєднують молекулярні властивості з характеристиками наночастинок, такими як електронні, оптичні або розчинні властивості залежно від розміру частинок. Технологія фрагментації має значні переваги перед класичними методами синтезу. Легко опосередкована фрагментація долає загальні обмеження, наприклад, забруднення процесу через реактивні домішки, тіл, що мелють, вибір використовуваних розчинників і фізичні властивості, такі як мінімально досяжний розмір частинок.

У режимі ультракоротких імпульсів лазерне опромінення викликає підвищення тиску та утворення інтенсивної хвилі тиску всередині мікрочастинки, що призводить до нижчих порогів абляції в порівнянні з початковими матеріалами. Це призводить до високоефективного процесу генерації наночастинок із майже незначними втратами тепла. За допомогою цього методу та вибору параметрів процесу можна отримувати навіть складні органічні речовини. [5]

Були використані у цій роботі квантові точки CdSe, отримані методом короткоімпульсної лазерної фрагментації. Фрагментація виконувалася з використанням імпульсної $c \cdot 10^{-12}$ лазерної системи, яка доставляла 7-розрядні лазерні імпульси на центральній довжині хвилі 1030 нм (діаметр променя: 6 нм, профіль променя: гаусівський) зі змінною енергією та частотою імпульсів. Змінюється частота за допомогою цілого чисельника без зміни енергії лазерного імпульсу, і це забезпечує високу відтворюваність результатів, і була встановлена на рівні 10 кГц.

Метою фрагментації є суспензія порошку CdSe 99,99% з розмірами частинок менше 50 мкм у диметилформаміді (ДМФ безводний, 99,8%). В усіх вимірах концентрація солі CdSe становила 1 мг на 1 мл розчинника. Всю суспензію поміщали в кварцову кювету для спектроскопії, а лазерний фокус поміщали всередину розчину зразка. Лазерний промінь був підключений до гальванометричного сканеру, який, у поєднанні з відносно низькою частотою

повторення, запобігає попаданню променю в кавітаційні бульбашки, створені попередніми імпульсами, і, отже, доставляє лазерні імпульси з контрольованою імпульсною контролером. Зважаючи на те, що більші зерна мікрочастинок CdSe дуже швидко наближалися до осаду, лазерна фрагментація проводилася при безперервному збудженні рідини за допомогою магнітної мішалки.

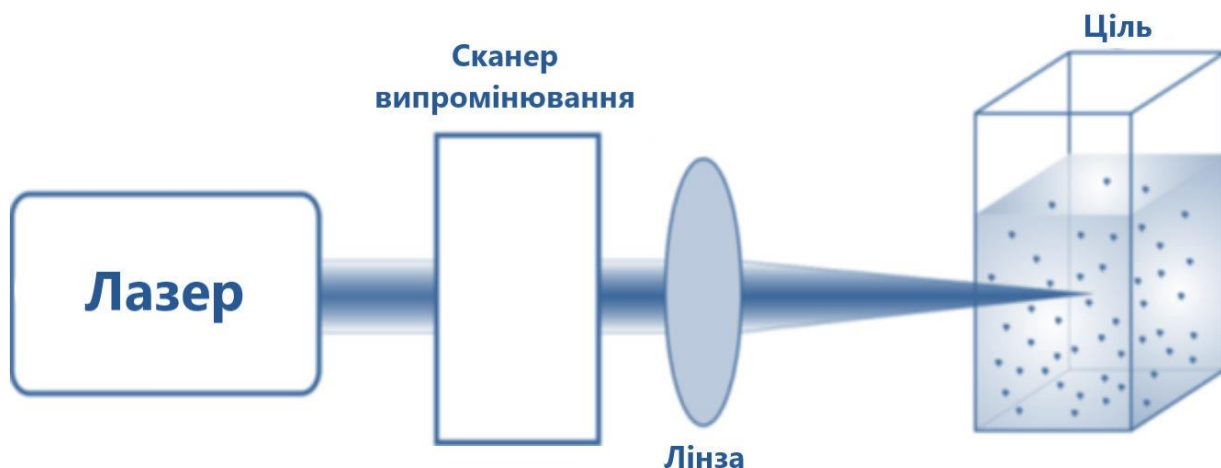


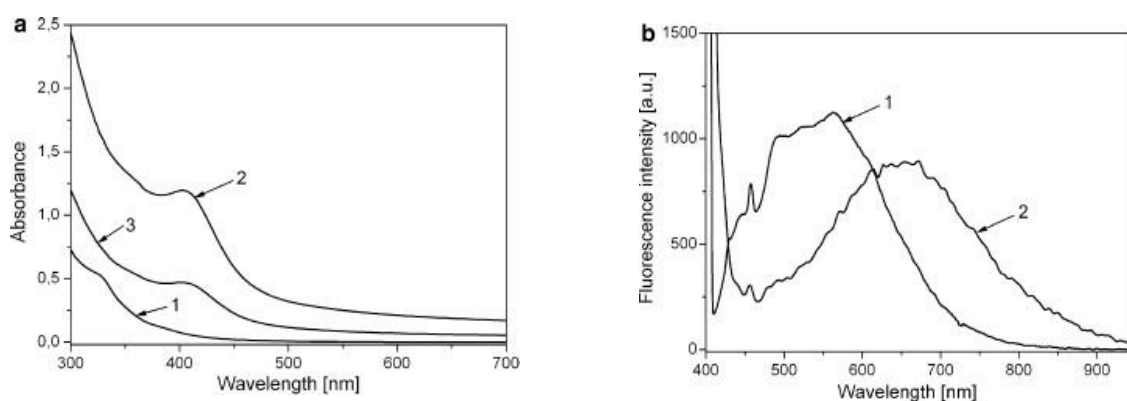
Рисунок 2.2 – Схема лазерної фрагментації

Наночастинок CdSe, що утворилися, видаляли з обробленого лазером розчину центрифугуванням при 5000 об/хв протягом 5 хв в 1,5 мл пробірках Еппендорфа. Потім їх одразу повторно диспергували в чистому ДМФ або інших розчинниках для подальшої модифікації поверхні та тестування.

2.1.1 Роль розчинника для синтезу наночастинок CdSe методом короткоімпульсної лазерної фрагментації.

Щоб вибрати відповідне середовище для лазерної фрагментації, необхідно перевіряти велику кількість розчинників на їх стабільність при лазерному опроміненні. В якості потенційних середовищ для CdSe розглядалися наступні розчинники: неполярний апротонний (толуол, хлороформ, циклогексан); низькополярний апротонний (дихлорметан);

полярний апротонний (диметилформамід); і полярний протон (метанол, етанол). Дослідження показують, що толуол, хлороформ, циклогексан і діхлорметан отримують дуже контрастне забарвлення у видимому спектральному діапазоні, що вказує на їх суттєву деградацію при сильному лазерному опроміненні. При опроміненні світлом з довжиною хвилі більшою за 405 нм ці оброблені лазером розчинники проявляли флуоресцентність, що вказує на утворення флуоресцентних побічних продуктів, тому вони не можуть розглядатися для досліджень синтезу наночастинок CdSe. Диметилформамід (ДМФ), метанол і етанол показали підвищення поглинання в УФ діапазоні без значних змін у видимій області (рис. 2.3 а). При опроміненні світлом з довжиною хвилі 405-нм лазерним діодом, тільки ДМФ показав слабку флуоресценцію (рис. 2.3 б), в той час як етанол і метанол не показують будь-якого вимірного випромінювання. Лазерна фрагментація суспензії CdSe в етанолі і метанолі дає підвищення до безструктурної абсорбції у видимій і ультрафіолетовій областях, у яких не було ніяких ознак, характерних для монодисперсних квантових точок. Продукти фрагментації CdSe в цих розчинниках також не показали вимірної флуоресценції. Отже в етанолі і метанолі дослідження проводити не можна.



(а) КТ QdS в ДМФ як було підготовлено (2) та після 30 хв зберігання (3) з відповідним спектром опромінених чистих ДМФ (1), використовуючи лазерне опромінення 2 хв та 5 кГц та відповідні спектри флуоресценції (б) збудження при 405 нм

Рисунок 2.3 – Спектри поглинання

Навпаки, в ДМФ синтез наночастинок CdSe показав явний зовнішній вигляд різних піків оптичної щільності, розташованих приблизно на 403 нм. Однак цей пік поглинання був нестійким і з плином часу загасав. Протягом інтервалу часу 30 хв значення поглинання при 403 нм зменшилася майже в 2,5 рази. Подальші спостереження показують, що пік майже зникає через 2 години. Також в залежності від концентрації продуктів фрагментації (за величиною поглинання) існує різна тенденція до агрегації. Зразки з піковою абсорбцією менше 1 одиниці відносно стабільні без жодної видимої флокуляції протягом декількох годин.

Коли продукти фрагментації CdSe збуджуються 405-нм лазерним діодом, вони демонстрували слабку широкосмугову флуоресценцію з максимальною довжиною хвилі близько 650 нм.

2.1.2 Переваги використання методу лазерної фрагментації для синтезу наночастинок CdSe.

Використання методу лазерної фрагментації для синтезу наночастинок CdSe дозволяє ефективно створювати синтез дрібних квантових точок. Одноступінчасте лазерне опромінення НЧ у цільовій зоні забезпечує просту та пряму модифікацію поверхні порівняно з хімічним синтезом, де синтетичним процесом можна визначити вибір поверхнево-активної речовини. Сформовані КТ CdSe зображують добре структуровані спектри поглинання та широкосмугову флуоресценцію, що відповідають приблизно монодисперсним квантовим точкам розмірів від 1,5 до $2 \cdot 10^{-9}$ м (в діаметрі). Сильна залежність емісійних характеристик, досліджуваних НЧ від стану поверхні і використовуваних захисних лігандів. Створені НЧ здатні до двофотонно збудженої флуоресценції, завдяки чому стали цікавими у застосуванні багатofотонного мікроскопічного та ЕХЛ-аналізу. Головна роль в отриманні стабільних флуоресцентних квантових точок – це правильний вибір розчинника та захисного середовища для лазерної

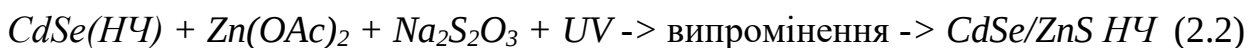
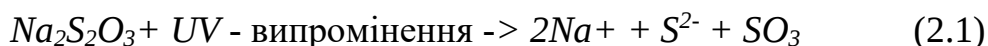
фрагментації. Спираючись на отримані результати, можна зрозуміти, що лазерна фрагментація корисна для виготовлення флуоресцентних НЧ з інших напівпровідникових матеріалів.

2.2 Синтез оболонки сульфїду цинку (ZnS) на квантових точках CdSe

Покриті структурою з ZnS нанокристали CdSe, мають високий рівень кристалічності і повністю сферичні. Якщо зв'язати ZnS слїдами міді, срібла та інших металів квантові точки набувають здатності до люмінесценції. Таким чином, покриття забезпечує високий квантовий вихід флуоресценції 70-85% частинок в органічних розчинниках. Наноструктури сульфїду цинку використовуються в оптоелектроніці та лазерній техніці.

Оболонка ZnS вирощується світлочутливою реакцією між $Zn(OAc)_2$ та $Na_2S_2O_3$.

$Na_2S_2O_3$ – це матеріал, чутливий до ультрафіолетового випромінювання, який розкладається під УФ-підсвічуванням. Реакції росту КТ на CdSe / ZnS є такими:



До вирощування ZnS-оболонки розчиняється 0,023 г $Zn(OAc)_2$ та 0,086 г $Na_2S_2O_3$ у 40 мл дистильованої води, потім до цього розчину додається 10 мл екстрагованих або нефіксованих квантових точок CdSe. Цей розчин міститься під ртутну лампу високого тиску і висвітлюється протягом 90 хвилин. [20]

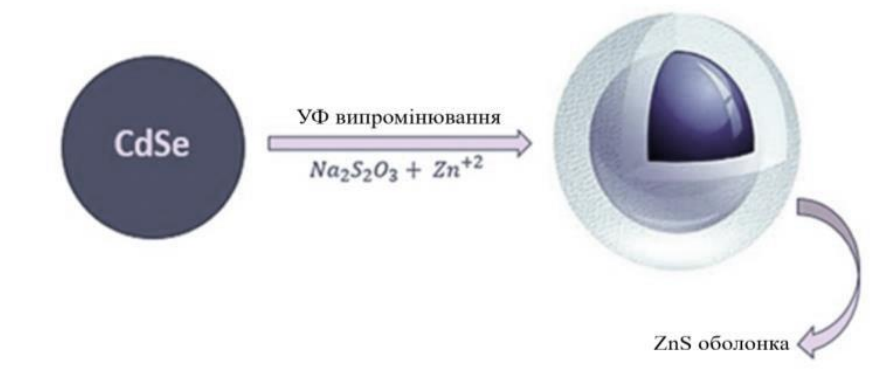


Рисунок 2.4 – Схема синтезу оболонки ZnS на квантових точках CdSe

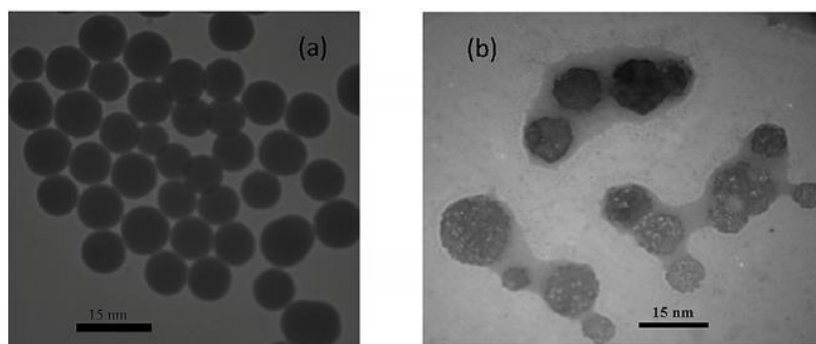


Рисунок 2.5 – Зображення CdSe (a) та CdSe/ZnS (b)

Покриття квантових точок не змінює оптичних властивостей нанокристалів. Їхній викид флуоресценції становить близько від 32 до 35 нм. Нанокрстали, які покриті оболонкою, демонструватимуть підвищену фотохімічну стійкість від органічних фторофорів та демонструватимуть високу стабільність у фізіологічних умовах буферів (більше 150 мМ NaCl). Комбіновані НЧ практично ніяк не впливають на життєві функції клітин при високій концентрації (100 мкг мл^{-1}). При цьому вони мають інтенсивний сигнал флуоресценції протягом 72 годин живої клітинної системи.

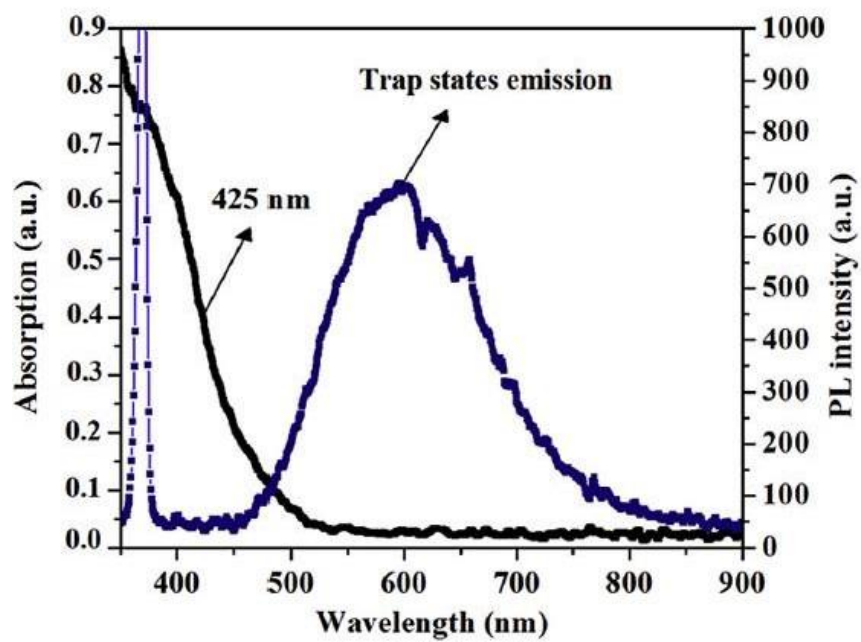
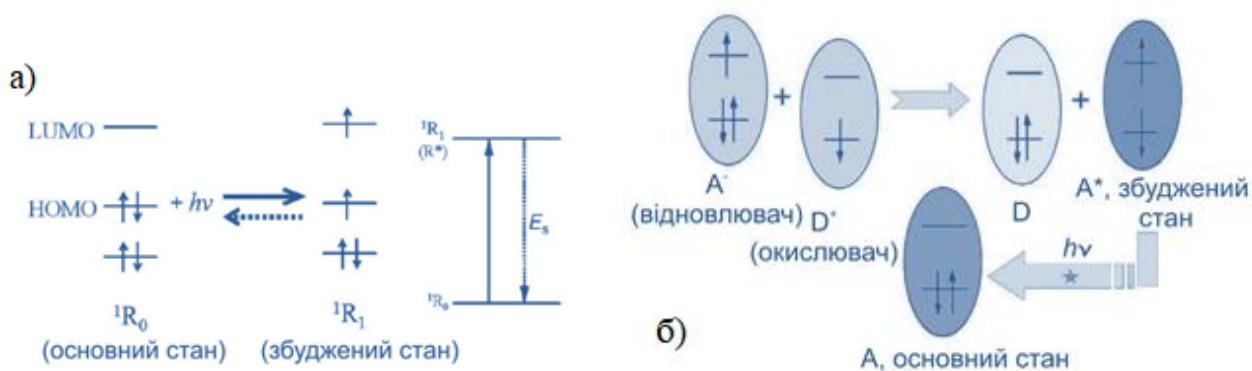


Рисунок 2.6 – Спектри абсорбції та ФЛ квантів CdSe під час 90-секундного мікрохвильового опромінення. (довжина хвилі збудження 365 нм)

3 ЕЛЕКТРОГЕНЕРОВАНА ХЕМІЛЮМЕНІСЦЕНЦІЯ

Світіння без випромінювання тепла називається люмінесценцією (від латин. *luminous* - світло і *escent* - слабка дія). Люмінесцентні речовини перетворюють енергію на оптичне випромінювання. Речовина починає світитись, коли електрон в атомі переходить на нижчий енергетичний рівень, віддаючи надлишок енергії у вигляді частки світла – фотону. Світло може випромінюватись за допомогою ряду люмінесцентних процесів, включаючи фотолюмінесценцію (ФЛ), хемілюмінесценцію (ХЛ) та електрохемілюмінесценцію (ЕХЛ).



а) схематична діаграма фотолюмінесценції б) схематична діаграма хемілюмінесценції

Рисунок 3.1– Фізико-хімічні процеси при ФЛ, ХЛ

Фотолюмінесценція - це люмінесценція, що виникає під дією світлових квантів. Розрізняють фотолюмінесценцію з коротким післясвітінням ($\sim 10^{-10}$ секунд), звану флуоресценцією, та з тривалим післясвітінням (секунди, хвилини, годинник), звану фосфоресценцією. З розвитком технологій контролю післясвітлення подібний поділ фотолюмінесценції стає довільним, оскільки неможливо точно показати межу між флуоресценцією та фосфоресценцією. Точніше, флуоресценцію слід розуміти як спонтанну (мимовільну) фотолюмінесценцію, для якої у

разі флуоресценції від дискретних центрів електронні переходи. Під фосфоресценцією слід розуміти вимушену фотолюмінесценцію. Як в тому, так і в інших випадках квант світла поглинається дискретним центром, наприклад, молекулою органічної речовини, а потім за час 10^{-9} - 10^{-10} с відбувається перерозподіл електронів по коливальних підрівнях.

Хемілюмінесценція – це випромінювання світла, що виникає під час хімічних реакцій. Явище хемілюмінесценції засноване на утворенні продукту хімічної реакції в електронно-збудженому стані, що характеризується розташуванням одного з електронів на вищому енергетичному рівні. Такий електрон прагне повернутися на основний енергетичний рівень та реалізувати надмірну енергію зі збудженого стану. У переважній більшості випадків перехід електрона на основний енергетичний рівень супроводжується виділенням теплової енергії, але для деяких речовин характерне виділення частини енергії у вигляді світлового випромінювання.

Електрохемілюмінесценція або електрогенерована хемілюмінесценція (ЕХЛ) – це тип люмінесценції, що виникає під час електрохімічних реакцій у розчинах. В хімічно генерованій хемілюмінесценції електрохімічно генеровані проміжні сполуки проходять через сильно екзергонічну реакцію з утворенням електронно-збудженого стану, яке потім випромінює світло при релаксації в нижчий стан. Ця довжина хвилі світлового фотона, що випускається, відповідає енергетичній щілині між двома станами. Збудження ЕХЛ може бути викликане реакціями передачі енергійних електронів (окислювально-відновного потенціалу) частинок, що електрично генеруються. Це збудження люмінесценції є формою хемілюмінесценції, при якій один/всі реагенти утворюються електрохімічно на електродах.

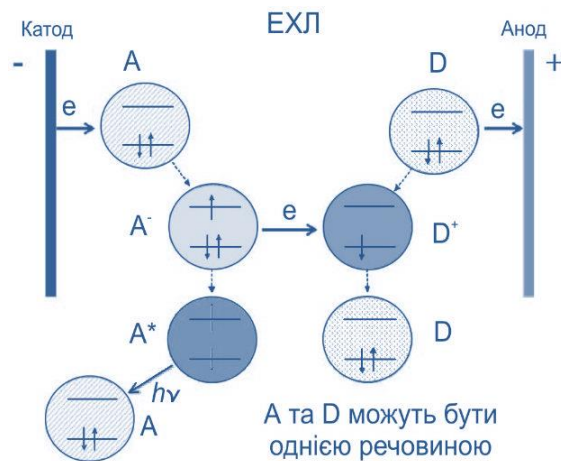


Рисунок 3.2 – Схематична діаграма електрогенерованої хемілюмінесценції

Головну роль у медичних та лабораторних дослідженнях відіграє люмінесцентні та електрохімічні методи. Основними факторами аналітичних методів дослідження є легкість автоматизації, дешевизна та високі метрологічні показники. Серед люмінесцентних методів дослідження досить широкого поширення набув метод хемілюмінесцентного аналізу через свою чутливість. Він дозволяє детектувати реакцію системи на рівні фотонних одиниць за секунду, оскільки аналітичний сигнал - це світло, що виникає при хімічній реакції за участю досліджуваної речовини. Недоліки цього методу - неможливість контролювати реакцію, оскільки після додавання реагентів неможливо контролювати хімічну реакцію, що протікає відразу. Тому майже у всіх вимірах реагенти додаються безпосередньо до зони детектора, що ускладнює конструкцію пристрою. Досягнення в області мініатюризації електродних систем і електроніки, що управляє, дозволяють створювати на основі цього методу порівняно невеликі аналітичні прилади, аж до рівня лабораторії на кристалі.

ЕХЛ – це потужний аналітичний метод, який широко використовується в областях аналізу харчових продуктів та води, імунологічного аналізу та у виявленні біологічних забруднювачів.

Недолік методу електрохімічного аналізу - це низька межа детектування. Поєднавши переваги двох зазначених вище методів і значною мірою позбутися їх недоліків дозволяє метод електрохемілюмінесцентного аналізу.

Суть даного методу полягає у генерації світла при хімічній реакції між частинками, що утворюються в окислювально-відновному електроді при електролізі розчину. Таким чином, аналітичний відгук виникає лише при подачі електричного сигналу збудження. Відсутність спонтанного ЕХЛ, різна природа збуджуючого (електричного) та аналітичного (оптичного) сигналів виключає наявність фонового шуму в аналітичному сигналі та дозволяє отримати низьку межу виявлення. При цьому проблема складності методики ЕХЛ-аналізу вирішується на сучасному рівні за рахунок автоматизації процесу дослідження та компенсується значно більшою чутливістю, селективністю та нижчою межею визначення речовини, яка досягається при аналізі.

Електрохемілюмінесценція має кілька переваг перед хемілюмінесценцією. По-перше, в ЕХЛ електрохімічна реакція дозволяє контролювати час та положення світловипромінюючої реакції. Контролюючи час початку електролізу, опромінення можна відкласти, наприклад, доки виникнуть інші реакції, необхідні для аналізу, такі як імунологічні або ферментативні реакції. Позиційне керування може використовуватися для обмеження випромінювання світла в область перед детектором, збільшуючи чутливість тесту та збільшуючи відношення сигнал/шум.

По-друге, електрохемілюмінесценція зазвичай є неруйнівним методом дослідження, тому що у багатьох випадках випромінювання ЕХЛ може бути відновлено (аналіз може бути повторений) після аналізу ЕХЛ.

По-третє, метод електрохемілюмінесценції може бути селективнішим, ніж метод ХЛ, оскільки генерацію збуджених станів в ЕХЛ можна керувати шляхом зміни електродних потенціалів..

Електрохемілюмінесценція – це метод отримання світла на електроді,

у певному сенсі ЕХЛ є комбінацією електрохімічних та спектроскопічних методів. [6]

Електрохемілюмінесценція має багато переваг перед іншими методами виявлення речовин, що базуються на спектроскопії. Наприклад, порівняно з методами флуоресценції відгук ЕХЛ не включає компоненти джерела світла; отже, немає пов'язаних проблем, пов'язаних із розсіяним світлом від джерела та люмінесцентними домішками у зразку. Крім того, специфічність реакції ЕХЛ з сореагентом знижує проблеми побічних реакцій, таких як самозагасання.

Незважаючи на значну перевагу аналізу ЕХЛ перед багатьма іншими методами, на даний момент список комерційного обладнання для тестування ЕХЛ значно обмежений. Більшість цих пристроїв призначені для клінічних та лабораторних випробувань з використанням імуноаналізу ЕХЛ з використанням стандартних методів та не дозволяють вносити будь-які зміни до процедури аналізу.

3.1 ЕХЛ за рахунок іонної анігіляції

Хоча сучасні програми ЕХЛ майже повністю засновані на ЕХЛ із сореагентами, вивчення ЕХЛ у ранній період почалося з вивчення реакцій ЕХЛ, спричинених анігіляцією іонів. ЕХЛ анігіляції іонів передбачає утворення збудженого стану в результаті екзергонічного процесу перенесення електронів між електрохімічно утвореними речовинами, найчастіше іонами-радикалами, на поверхні електрода. Як показано на схемі 3.1, після електрохімічного окислення емітера (R) (схема 3.1, реакція 3.1) та відновлення (схема 3.1, реакція 3.2) до радикалів, катіону ($R^{\cdot+}$) та аніону ($R^{\cdot-}$), відповідно. Взаємодіючи при зближенні, вони анігілюють один одного з можливістю утворення збудженого стану емітера ($R^{\cdot}$) (схема 3.1, реакція 3.3), що випромінює світло під час переходу в основний стан (схема 3.1, реакція 3.4).

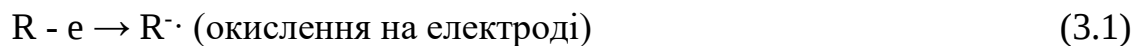


Схема 3.1 – Схема ЕХЛ через анігіляцію іонів

Реакція анігіляції (схема 3.1, реакція 3.3) також може відбуватися в змішаних системах, в яких катіон-радикал та аніон-радикал утворюються з різних типів молекул. Залежно від енергії реакції анігіляції (схема 3.1, реакція 3.3), результуючий збуджений стан емітера $R^{\cdot}$ може бути синглетним станом, збудженим з найменшою енергією ($^1R^{\cdot}$), або триплетним станом ($^3R^{\cdot}$). Ентальпія, яка безпосередньо пов'язана з енергією, що є в реакції 3, може бути розрахована з окислювально-відновних потенціалів для реакцій 3.1 та 3.2, як визначено у рівнянні 3.5.

$$-\Delta H_{ann} = E_p(R/R^{\cdot+}) - E_p(R/R^{\cdot-}) - 0,16 \quad (3.5)$$

де $-\Delta H_{ann}$ (в еВ) - ентальпія анігіляції іонів,

E_p - потенціал піку для електрохімічного окислення або відновлення (еВ),

0,16 – приблизне значення ентропійного члена ($T\Delta S$) при 25 °C (0,10 еВ) з додаванням 0,057 еВ, що є результатом різниці між потенціалами піків прямої та зворотної окислювально-відновних реакцій (рівняння 3.1 та 3.2). Якщо Ентальпія ($-\Delta H_{ann}$), оцінена з рівняння 3.5, більша за енергію (E_s), необхідну для отримання найменшого збудженого синглетного стану з основного стану, можна безпосередньо генерувати $^1R^{\cdot}$ за рівнянням 3.3, і ця система називається енергетично-достатня система; реакція, як кажуть, слідує за S-шляхом. Типовим прикладом системи достатньої енергії є система ДФА $^{\cdot+}$ / ДФА $^{\cdot-}$ (ДФА це 9,10-дифенілантрацен).

3.2 ЕХЛ за рахунок реакції з співреагентом

Всі інструменти аналізу ЕХЛ, представлені сьогодні на ринку, засновані на технології основних реакції з співреагентом. Тому важливо розуміти механізми ЕХЛ окремих систем. На відміну від іонно-анігільованого ЕХЛ, який вимагає електролітичного утворення як окислених, так і відновлених попередників ЕХЛ, реакція ЕХЛ з лужним реагентом часто викликається односпрямованим скануванням електрода в розчині, що містить фосфорний матеріал («Еміттер») наявності доданого реагенту. Залежно від полярності прикладеного потенціалу і люмінофор і сореагент можуть бути спочатку окислені або відновлені на електроді з утворенням радикалів, а проміжні сполуки утворюються кореагентом під час його розкладання для отримання сильного відновника або окислювача. Оскільки сильний відновлювальний агент утворюється після електрохімічного окислення кореагента або сильно окислююча речовина утворюється після електрохімічного відновлення, реакції ЕХЛ часто називають окислювально-відновними ЕХЛ. Таким чином, після електрохімічного окислення або відновлення сореагент негайно піддається хімічному розкладанню з утворенням сильного окислюючого або відновлюючого проміжного продукту, який може реагувати з окисленим або відновленим люмінофором ЕХЛ з утворенням збуджених станів.

Використання реагенту корисне, особливо якщо один з R^+ або R^- недостатньо стабільний для реакції ЕХЛ або якщо розчинник ЕХЛ має вузьке вікно потенціалу, таке як R^+ або $R^\bullet$. Більше того, використання сореагенту може дозволити спостерігати ЕХЛ навіть для деяких флуоресцентних сполук, які показують лише зворотне відновлення або електрохімічне окиснення. Коли реакція анігіляції між окисленими та відновленими частинками неефективна, використання співреагента може призвести до більш інтенсивних ЕХЛ. Ефект гасіння киснем збуджених станів, що часто зустрічається в ЕХЛ з анігіляцією іонів, може бути усунений

в ЕХЛ окисно-відновного типу, тому аналіз ЕХЛ можна проводити на повітрі.

При іон-анігіляційній ЕХЛ всі початкові сполуки (R) можуть бути регенеровані після випромінювання світла, тоді як в системі ЕХЛ з співреагентом, на поверхні електродів можна відновити лише люмінофор, тоді як співреагент активується через електрохімічно-хімічні реакції, та не може бути відновлено електрохімічно.

Проміжні продукти співреагента, одержані *in situ*, є або сильними відновлювачами (в окислювально-відновному ЕХЛ), або сильними окислюючими агентами (в окислювально-відновлювальній ЕХЛ).

Щоб бути відповідним сореагентом ЕХЛ, речовина повинна відповідати ряду критеріїв, включаючи розчинність, стабільність, електрохімічні властивості, кінетику, ефект гасіння, фоновий ЕХЛ тощо. Матеріал повинен легко окислюватися або відновлюватися люмінофором на електроді або поряд з ним і піддаватися наступній швидкій хімічній реакції з утворенням проміжного продукту, що має достатню відновлювальну або окислювальну енергію для реакції з окисленням або відновленням люмінофором.

У всіх системах сореагентів ЕХЛ задіяні чотири основні процеси, що призводять до емісії світла, а саме:

- окислювально-відновлювальні реакції на електроді;
- гомогенні хімічні реакції;
- утворення збудженого стану речовини;
- випромінювання світла.

Є два загальні шляхи формування збудженого стану, які залежать від природи робочого електрода та окисно-відновного потенціалу можливі гетерогенні реакції з супутнім агентом:

- класична анігіляція іону;

– реакція, що включає проміжний продукт співреагента.

3.3 ЕХЛ-системи з напівпровідниковими наночастками

Крім елементарних напівпровідників (наприклад, Si та Ge), багато складних напівпровідників (наприклад, CdS, CdSe та CdTe) також можуть давати ЕХЛ (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Спектроскопічні властивості напівпровідникових наночастинок

НЧ (діаметр, нм)	Поверхнево активний агент	ЕХЛ середовище	$\lambda_{\text{ем}}$ (нм)	$\lambda_{\text{ЕХЛ}}$ (нм)
Si (~2-4)	октанол, октен, октантіол	(a) MeCN (0,1 М ТНАР) (b) 2,5 mM $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ /MeCN (0,1 М ТНАР) (c) 6 mM $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /DMF (0,1 М ТНАР)	420	640
Ge (4,5)	вуглеводні ланцюги C_8	DMF(0,1 М ТВАР)	500	700
CdS (~5)	не вкриті	(a) MeCN (0,1 М ТВАР) (b) 0,1 М NaOH (0,1 М KNO_3)	616	700
нанотрубки CdS (~7)		0,1 PBS (pH 8)/0,1 М KCl /0,01 М $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$		500, 640
CdSe (3,2)	ТОРО	CH_2Cl_2 (0,1 М ТВАР)	545	740
CdSe (~2,5)	Октадека- намін	CH_2Cl_2 (0,1 М ТВАР)		510, 663
CdSe/ZnS	Додеци- ламін	CH_2Cl_2 (0,1 М ТВАР)	580	580, 740
CdTe (4)	ТОРО	CH_2Cl_2 (0,1 М (ТРА) PF_6) CH_2Cl_2 виступає в якості співреагента	635	638
Наноплас- тивці Bi_2Te_3 (10-150)		(a) 0,05 М $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /0,1 М KOH /0,1 М KCl (b) H_2O_2 та розчинений O_2 виступають в якості співреагента		2 хвили ЕХЛ при циклічній вольтам- перометрії
ZnS (5-7)		0,10 М NaOH	440	~460
ZnS/ZnOH ₂ (7-11)		0,10 М NaOH + 10 mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	440	~460

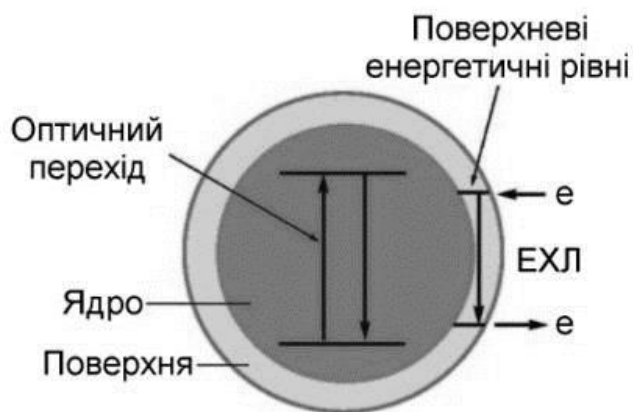


Рисунок 3.3 – Схематичне представлення ФЛ та ЕХЛ в напівпровідникових НЧ

Загальна властивість поведінки ЕХЛ, отриманих у системах наночастинками, є велике червоне зміщення максимуму ЕХЛ щодо їх фотолюмінесценції, що дозволяє зробити висновок про різні випромінюючі стани. На відміну від фотолюмінесцентної спектроскопії, яка в основному досліджує внутрішню структуру частки і надає інформацію про електронний перехід (заборонену зону) матеріалу, електрохімія та дослідження ЕХЛ дозволяють аналізувати поверхню частинки, оскільки ЕХЛ-випромінювання зазвичай нечутливе до розміру використовуваних наночастки і поверхня є активною оболонкою (Агент), але більш чутливі до хімічного складу поверхні та наявності поверхневих станів. На малюнку 3.3 була підтверджена модель вивчення ЕХЛ структури НЧ ядро/оболонка CdSe/ZnS, добре пасивовані шаром ZnS, демонстрували інтенсивний пік ЕХЛ на довжині хвилі, що відповідає міжзонному переходу ФО, при цьому емісію, яка мала червоне усунення на 200 нм порівняно з максимумом ФЛ. Ця обставина свідчить, що ЕХЛ ефективний метод дослідження напівпровідникових поверхневих станів НЧ.

Важливішими компонентами комплексу ЕХЛ є джерело електричної енергії для реакції ЕХЛ на електроді в електрохімічному осередку і оптичний детектор для вимірювання інтенсивності світла, що випромінюється (у вигляді фотоструму) або його спектроскопічного відгуку.

ПК

PCI - шина

Плата вводу/виводу інформації Advantech PCI-1711

Аналогові входи

Аналогові виходи

Цифрові виходи

Цифрові входи

Модуль керування

Світлопроникний бокс

Допоміжний електрод

Робочий електрод

Електрод порівняння

Перемішувач

Модуль ФЕП

Блок електроніки

Потенціостат

Контролер модуля ФЕП

ІЧ оптопар

Контролер відкриття бокса

Контролер перемішувача

Рисунок 4.1– Схема ЕХЛ аналізатора

4.1.1 Кюветний модуль ЕЛАН-3D.

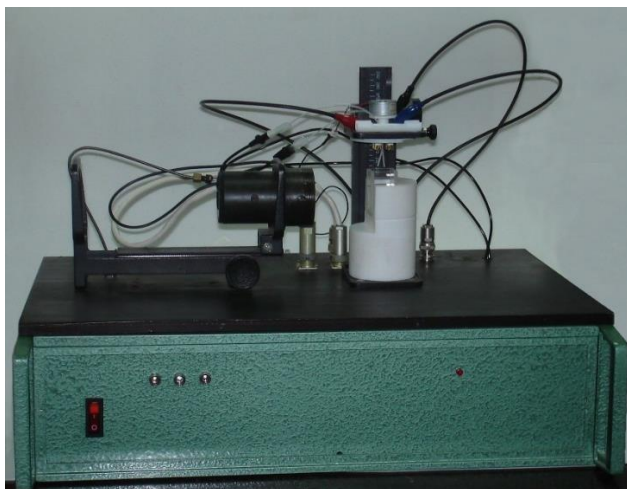


Рисунок 4.2– Кюветний модуль ЕХЛ-аналізатора ЕЛАН-3D

За допомогою персонального комп'ютера з відповідним програмним забезпеченням плати введення-виведення інформації, яка за допомогою інтерфейсного кабелю з'єднана з модулем управління було виконано управління комплексу ЕЛАН-3D .

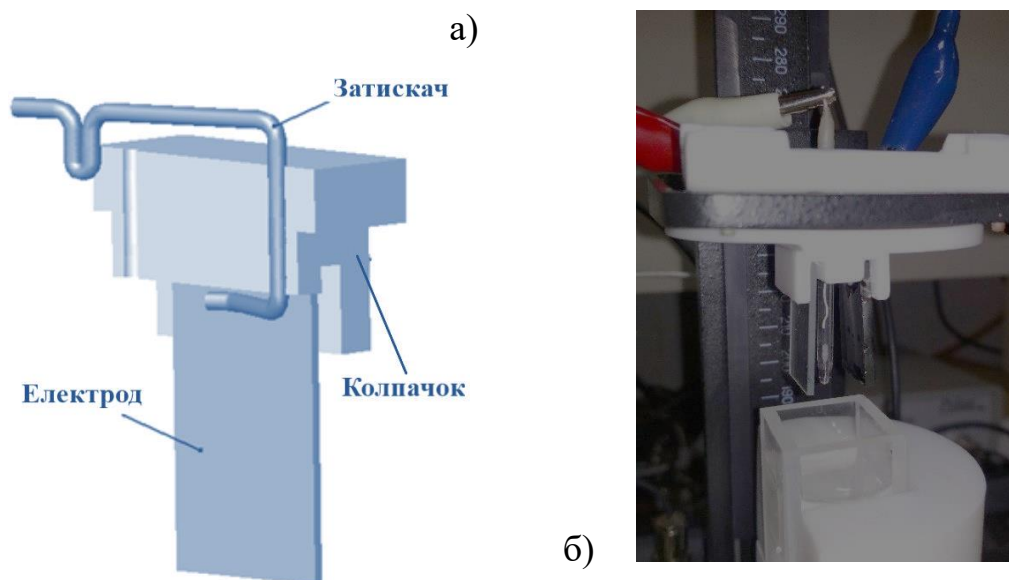
Даний комплекс потребує функцій забезпечення обов'язкових для ЕХЛ досліджень, наприклад, потенціостатування триелектродного осередку, одночасне вимірювання емісії фотонів і струму, що протікають через електрод, з прив'язкою до сигналу збудження (потенціал робочого електрода щодо потенціалу розчину). Щоб забезпечити більшу функціональність пристрою, можна підключити допоміжний електрод та електрод порівняння. Якщо підключити допоміжний електрод можна виміряти рівноважний потенціал робочого електрода. Електрод порівняння знижує ризик електростатичного пошкодження електроніки потенціостату, оскільки електрод порівняння підключений до підсилювача з високим імпедансом. Така ситуація може виникнути при поводженні з електрохімічним осередком, наприклад, при заміні електродів або розчину.

Оптичний сигнал реєструється у системі за допомогою модуля фотоелектронного помножувача (ФЕП) (робочий діапазон довжин хвиль від 300 до 900 нм). Характеристики ФЕП - висока чутливість, мініатюрність, низьке енергоспоживання, вбудовані перетворювачі, джерела живлення фотоструму та високої напруги, простота установки та керування. Враховуючи високу вартість та чутливість фотоелектричного модуля до інтенсивного зовнішнього опромінення, в комплексі ЕЛАН-3D передбачені функції захисту помножувача від ненормальної роботи при знятті кришки корпусу. Захист забезпечується системою контролю положення кришки скриньки на основі оптичного датчика, який відключає ФЕП під час відкриття скриньки. Крім того, ФЕП оснащений запобіжником, який дозволяє закривати фотокатод помножувача, щоб захистити його від можливих деструктивних впливів зовнішнього світла. коли фотодетектор не діє. Він також дозволяє контролювати темновий струм ФЕП, не виймаючи зразок світлового короба, що є важливою функцією моніторингу продуктивності модуля ФЕП.

Основними технічними характеристиками комплексу ЕЛАН-3D є можливість роботи з триелектродною ЕХЛ-осередком, поляризація допоміжного електрода в діапазоні від -10 до +10 В і струм до 10 мА, що забезпечує відбір проб, зміна потенціалу на 1 мВ. Використання чутливих операційних підсилювачів з транзисторами МОН на вході забезпечує вимірювання сигналу аналітичного струму, що проходить через комірку 1 пА. Це забезпечує дуже точну потенціостатизацію осередку, що є важливим елементом під час спостереження за відповідністю аналітичної техніки методу ЕСЛ. Використання модуля ФЕП з струмовим ланцюгом для реєстрації оптичного сигналу з вбудованим пікоамперним операційним підсилювачем для перетворення фотоструму в напругу та наявність схеми управління вбудованим високовольтним джерелом живлення дозволяє досліджувати оптичний сигнал з динамічним діапазоном до 7 порядків (70 дБ) при 78 мА 680 нм. Це дозволяє вивчати широкий спектр аналітичних реакцій, що

супроводжуються як високими, так і низькими рівнями випромінювання аналітичного оптичного сигналу.

Світлозахисний бокс – це важлива особливість комплексу, в якому кварцова осередок вміщена у спеціальну систему кріплення, роз'єми для підключення електродів осередку, фотоелектричний модуль на рухомій опорі та газопровідній системі для забезпечення захисту аргонної атмосфери до осередку. Система фіксації електродів складається з ексцентрикових затискачів для швидкої установки електродів різної товщини та конфігурації (рис. 4.3 а). Це необхідно у зв'язку з необхідністю вивчення різних плоских електродів, що найбільш зручно для створення тонкоплівкових сенсорів. У процесі роботи було модифіковано електродотримач (рис. 4.3 б).



а) схема тримача електродів з пластинкою електродів та затиском б) модифікований тримач електродів

Рисунок 4.3 – Світлозахисний бокс

Комплекс в основному призначений для дослідження нових електродних матеріалів, зокрема модифікованих різними молекулами і наноструктурами плоских підкладок. Це дозволяє розробляти нові інноваційні аналітичні методи та супутнє обладнання на основі досягнень у галузі новітніх матеріалів та нанотехнологій. Ця обставина вимагає використання комплексу як основи для розробки та тестування різних сенсорів, що є пріоритетним

завданням розробки сучасних аналітичних систем. Управління ЕЛАН-3D виконується за допомогою спеціально написаного програмного забезпечення. Через плату з використанням драйвера виконується підключення між програмним забезпеченням комплексу та модулем керування. Основні функції, покладені на програмне забезпечення комплексу ЕЛАН-3D, включають: завдання параметрів експерименту та створення відповідної програми для сканування потенціалу робочого електрода електрохімічного осередку; задача створеної потенційної програми в експеримент та збір даних.

У програмному забезпеченні комплексу ЕЛАН-3D здійснюється дослідження та аналіз ЕХ та ЕХЛ методом циклічної вольтамперометрії, тобто. потенціал робочого електрода змінюється лінійно від вихідного значення до зворотного потенціалу (анодного або катодного), а потім повертається з певною швидкістю розгортки. Потенційна швидкість розгортки може досягати 10 В/с, а потенційний крок – 1,24 мВ. Залежно від потреб розгорнення потенціалу його можна проводити в одному напрямку (анодному або катодному) від початкового значення (напівперіод) або в обох напрямках. Але кількість циклів обмежена 1000, що практично достатньо для реальних завдань.

4.1.2 Потенціостат Autolab PGSTAT302N.



Рисунок 4.4 – Потенціостат Autolab PGSTAT302N

Autolab PGSTAT302N – це модульний прилад, призначений для

експериментів з електролітами з низькою провідністю. Його можна налаштувати та покращити, додавши кілька додаткових модулів. Аналогові та цифрові входи та виходи доступні для взаємодії із зовнішніми пристроями. [25]

4.1.3 Цифровий лічильник фотонів “Pulsar”.



Рисунок 4.5. – Зовнішній вигляд цифрового лічильника фотонів “Pulsar”

При вимірюванні слабких та надслабких світлових потоків буде використовуватися цифровий лічильник фотонів Pulsar (рис. 4.5) з програмним забезпеченням контролю та візуалізації даних.

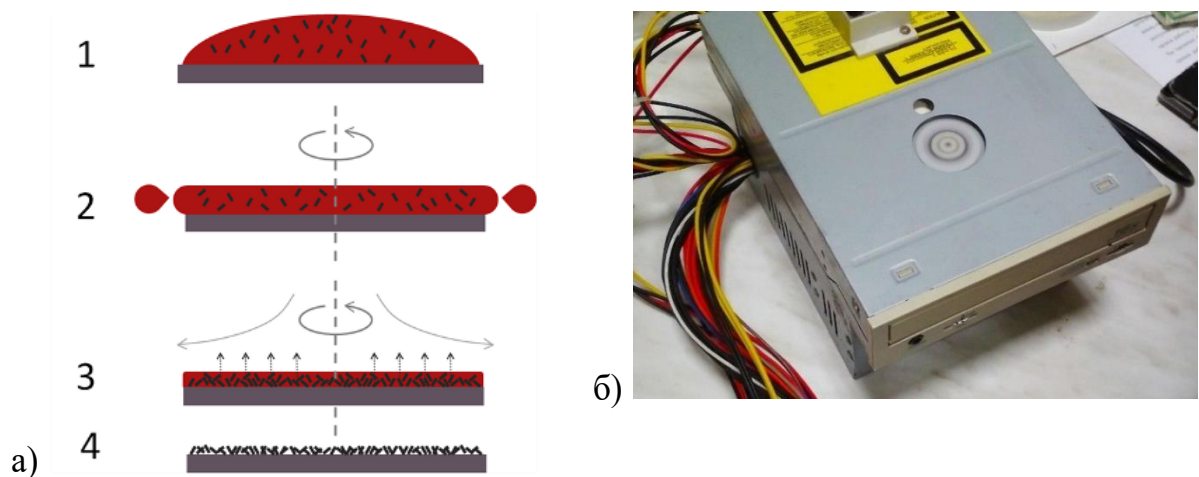
«Pulsar» – цифровий модуль з двома виходами – аналоговим і цифровим - і підтримкою USB інтерфейсу, який можна використовувати як лічильник фотонів у поєднанні з фотомножником та іншими додатками. Прилад заснований на мікроконтролері ARM 7 з високошвидкісним лічильником, що працює у безперервному режимі.

4.2 Спін-коатер

Пристрій, призначений для нанесення органічних або тонких оксидних плівок на поверхню субстрату називається спин-коатер. Склона пластина виступає як підкладка.

Спін-коатинг – це процедура, яка застосовується для нанесення тонких плівок на плоскі підкладки. Зазвичай невелика кількість розчину наносять на центр підкладки, яка обертається з низькою швидкістю, або взагалі не обертається. Потім підкладка починає обертатися із заданою програмою високою швидкістю, щоб розподілити матеріал покриття за допомогою відцентрової сили.

Обертання підкладки продовжується, поки не буде досягнуто бажаної товщини плівки. Застосовуваний розчинник зазвичай леткий і водночас випаровується. Товщина плівки залежить від швидкості обертання (що вище кутова швидкість обертання, тим тонша плівка) також залежить від в'язкості та концентрації розчину та розчинника. [23]



а) схема нанесення тонких плівок методом спін-коатингу б) спін-коатер

Рисунок 4.6 – Спін-коатинг

5 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ВИМІРЮВАННЯ

Мета дослідження.

Перевірка достовірності гіпотез про можливість електрохемілюмінесценції в полімерній наноплівці, що містить квантові точки CdSe/ZnS, та можливості її застосування на прикладі сореагенту (трипропіламіну).

5.1 Нанесення тонких плівок CdSe/ZnS методом спін-коатингу

Наношари CdSe/ZnS на скляних підкладках були отримані методом спін-коатингу.

Параметри нанесення плівок на провідну підкладку:

- швидкість обертання – 2000 обертів на хвилину;
- час обертання – 20-30 секунд;
- час висихання – 5 хвилин
- об'єм проби – 50 мкЛ

5.2 Приготування розчину фонового електроліту

Для експерименту були приготовлені розчини дигідрофосфату натрію (NaH_2PO_4) та гідрофосфату натрію ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$) з концентрацією 0,1 моль/л. Ці речовини розчиняли в бидистиляті.

Вибір фонового електроліту обумовлений:

- сумісництвом з біосистемами.
- електронейтральністю речовини;
- низькою взаємодією з електродами;
- електропровідністю розчину;

Для приготування фонового електроліту було змішано дигідрофосфат натрію (NaH_2PO_4) та гідрофосфат натрію ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$) зі співвідношенням 1:1.

Було проведено Ph-аналіз фосфатного буферу, який показав, що Ph дорівнює 6,752.

5.3 EXЛ-аналіз квантових точок CdSe/ZnS

Аналіз квантових точок CdSe/ZnS проводився на описаному вище комплексі ЕЛАН-3D.

Через те, що інструменти та сам метод дуже чутливі, всі вимірювання проводяться з використанням стерильного обладнання, а кюветний модуль ізолюється від світла.

5.3.1 Електрохімічні фонові вимірювання.

Перед EXЛ-аналізом потрібно провести електрохімічні фонові вимірювання провідного електроду без нанесеної наноплівки:

- залити фосфатний буферний розчин в кювету;
- встановити електроди (скло-вуглецевий протиелектрод, скляний провідний електрод, електрод порівняння);
- отримання залежності струму від напруги.

Параметри вимірювання:

- об'єм розчину в кюветі – 7 мЛ
- порогова напруга – 2 В

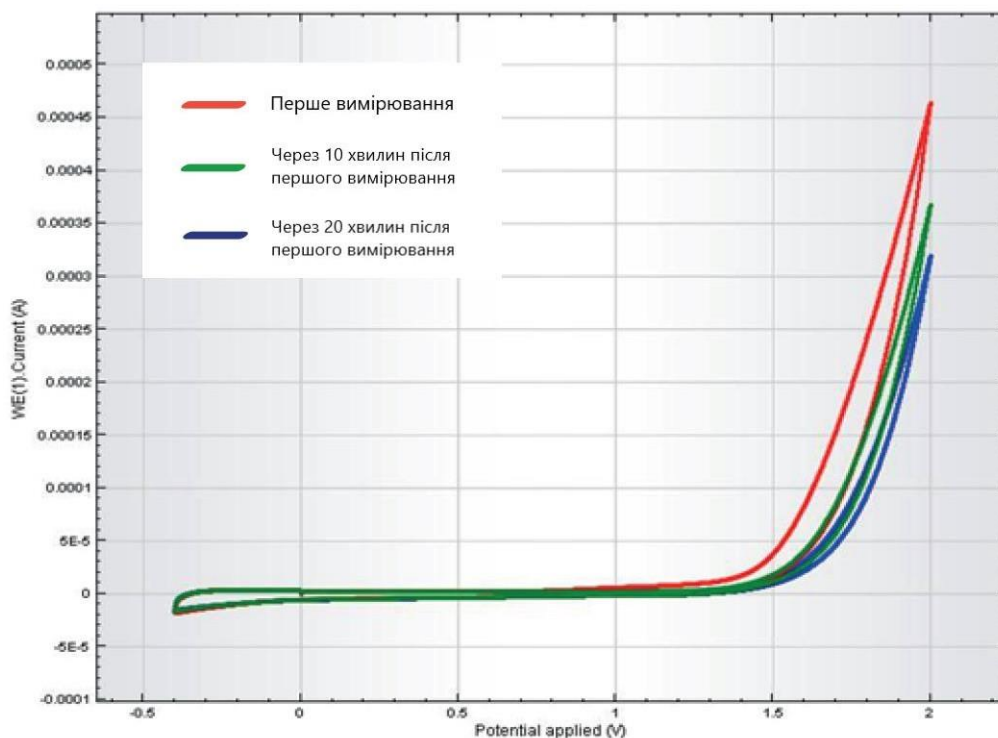


Рисунок 5.1– Залежність струму через буферний розчин від напруги

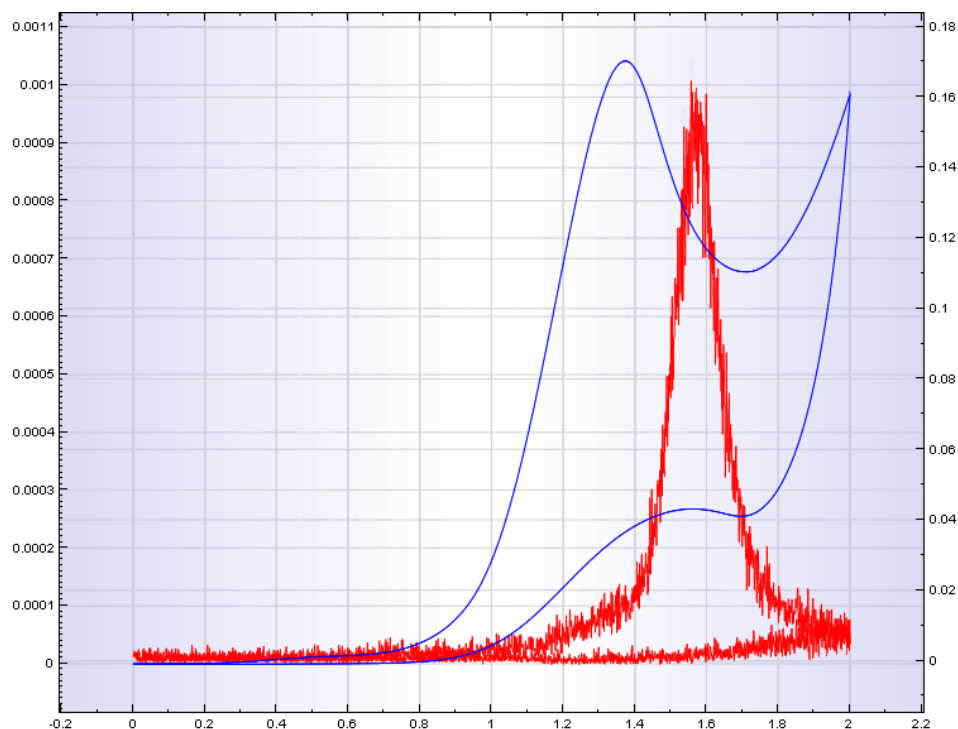
Зробивши повторні вимірювання одного й того ж електрода, на графіку можна помітити, що струм робочого електрода зменшується на такий же потенціал. Це відбувається через те, що поверхня електрода перетворюється на стан рівноваги.

5.3.2 ЕХЛ-аналіз.

Для проведення ЕХЛ-вимірювань було додано 50 мкл співреагенту трипропіламіну ($C_9H_{21}N$).

На початку вимірювань у кювет йде подача інертного газу Аргон (Ar) для змішування фосфатного буфера з сореагентом та виштовхування кисню з кювети, що негативно впливає на аналіз ЕХЛ (випромінювання фотонів). Приблизно на 10 хвилин вводиться розчин Аргону.

При вимірах, введення Аргону робиться не в розчин, а в простір в кюветі між розчином і тримачем електродів. Внаслідок того, що Аргон важчий за повітря він усуває попадання повітря в кювет. Параметри лічильника фотонів під час вимірювання будуть: 20 000 фотонів/мс пропорційні 1 В.



синя лінія – залежність струму від напруги, червона лінія – емісія фотонів в залежності від напруги

Рисунок 5.2 – ЕХЛ-аналіз

Даний графік показує наявність фотонної емісії при застосуванні напруги. Найбільша яскравість (люменістенція) спостерігається за 1,6 В.

Результати проведеного експерименту дозволяють зробити висновки, що проведення ЕХЛ-аналізу з використанням квантових точок CdSe/ZnS можливе для виявлення біогенних амінів на прикладі трипропіламіну ($C_9H_{21}N$).

ВИСНОВКИ

Електрохемілюмінесцентний аналіз - це потужний аналітичний метод, який можна широко використовувати в таких галузях, як імуноаналіз, дослідження продуктів харчування та води, а також виявлення біологічних агентів.

У рамках запланованих досліджень було проведено великий обсяг робіт з підготовки та налаштування обладнання дослідницького комплексу ЕХЛ, приготування буферного розчину, нанесення тонких плівок CdSe/ZnS та вимірювання електрогенерованої хемілюмінесценції.

В результаті експерименту було продемонстровано, що полімерні наноплівки, що містять квантові точки CdSe/ZnS, можуть використовуватися для аналізу ЕХЛ. Можливість його застосування перевірена на прикладі сореагенту трипропіламіну ($C_9H_{21}N$) як модель біогенних амінів.

Використання нових наноматеріалів для застосування методу ЕХЛ-аналізу на поверхні робочого електрода, має великий потенціал для практичних застосувань, через високу чутливість і простоту вимірювань. Виходячи з вище перерахованих наукових досліджень у даній сфері, можна зрозуміти, що це дуже перспективне рішення.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Pratima G. Nikalje A. Nanotechnology and its Applications in Medicine / Anna Pratima G. Nikalje. // Medicinal chemistry. – 2015. – №5. – С. 81.
2. Mette Ebbesen, Thomas G. Jensen - Nanomedicine: Techniques, Potentials, and Ethical Implications, J Biomed Biotechnol 51516, 2006
3. Dahman Y. Nanomedicine / Yaser Dahman. // Nanotechnology and Functional Materials for Engineers. – 2017.
4. Modern Micro and Nanoparticle-Based Imaging Techniques. / [M. Ryvolova, J. Chomoucka, J. Drbohlavova та ін.]. // Sensors ISSN 1424-8220. – 2012. – №12. – С. 14793 – 14794.
5. Generation of fluorescent CdSe nanocrystals by short-pulse laser fragmentation / Y. T.Zholudov, C. L. Sajti, N. N. Slipchenko, B. N. Chichkov. // J Nanopart Res. – 2015. – №17.
6. Miao W. Electrogenated Chemiluminescence and Its Biorelated Applications / Wujian Miao. // Chem. Rev. – 2008. – С. 2506–2553.
7. Wolfbeis O. S. An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging [Електронний ресурс] / Otto S. Wolfbeis. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/cs/c4cs00392f>
8. Hak Soo Choi Nanoparticles for Biomedical Imaging: Fundamentals of Clinical Translation. / Hak Soo Choi, J. V. Frangioni. // Mol Imaging.. – 2010. – С. 291–310.
9. Rajput N. Methods of Preparation of Nanoparticles / Namita Rajput. // International Journal of Advances in Engineering & Technology. – 2015. – №4. – С. 1806–1811.
10. Zielonka A. Fungal synthesis of size-defined nanoparticles / A. Zielonka, M. Klimek-Ochab. // Vietnam Academy of Science & Technology. – 2017.
11. Colloidal quantum dots irradiated with a UV light [Електронний ресурс]. – 2007. – Режим доступу до ресурсу:

- https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_dot#/media/File:QD_S.jpg
12. Usage of nanoparticles with their potential toxicity assessment and regulatory guidelines / M. Mujibur Rahman, J. Kwon Lee, J. Jeong, Y. Rok Seo. // *Toxicology and Environmental Health Sciences*. – 2013. – №5. – С. 49–54.
 13. Dependence of Nanoparticle Toxicity on Their Physical and Chemical Properties / [A. Sukhanova, S. Bozrova, P. Sokolov та ін.]. // *Nanoscale Research Letters*. – 2018. – №13.
 14. Електрохемілюмінесцентний аналізатор ЕЛАН-3d для біомедичних досліджень / [Ю. Т. Жолудов, Д. В. Сніжко, А. В. Кукоба та ін.]. // *Радиоэлектроника*. – 2009.
 15. Huang Y. The Toxicity of Nanoparticles Depends on Multiple Molecular and Physicochemical Mechanisms / Y. Huang, M. Cambre, H. Lee. // *Molecular Sciences*. – 2017. – №18.
 16. Idrees M. Role of Nanotechnology in Medical Sciences: A Review / Muhammad Idrees. – 2014.
 17. Monalisa J. Nanotechnology- future prospect in recent medicine: a review / Jena Monalisa. // *International Journal of Basic & Clinical Pharmacology*. – 2013. – №2. – С. 353–359.
 18. Nanotechnology in Drug Delivery and Tissue Engineering: From Discovery to Applications / J. Shi, A. R. Votruba, O. C. Farokhzad, R. Langer. // *Nano Lett.* – 2010.
 19. Nasimi P. Medical Use of Nanoparticles / P. Nasimi, M. Haidari. // *International Journal of Green Nanotechnology*. – 2013.
 20. Mehrjoo M. A novel process for synthesis of CdSe/ZnS core-shell QDs and their application for the Methyl orange (MO) degradation / M. Mehrjoo, M. Molaei, M. Karimipour. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – С. 165–169.
 21. Application of Nanoparticles in Electrochemical Sensors and Biosensors / X. Luo, A. Morrin, A. J. Killard, M. R. Smyth. // *Electroanalysis*. – 2006. – №4.

22. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics / X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay. // Science. – 2005. – №307.
23. Spin coating [Электронный ресурс]. – 2010. – Режим доступа до ресурсу: https://en.wikipedia.org/wiki/Spin_coating.
24. Arole V. M. Fabrication of Nanomaterials by Top-Down and Bottom-Up Approaches – an Overview / V. M. Arole, S. V. Munde. // JAAST:Material Science. – 2014. – №2. – С. 89–93.
25. Metrohm Autolab. // Metrohm AG. – 2013.