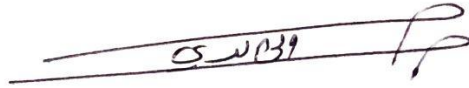


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ

ГАЗІ ФАРАЖ ХАМДАН БАНІ ХАЛЕД



УДК 543.545: 543.426: 621.373.826

**ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО
СЕНСОРНОГО ЕЛЕМЕНТУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ
АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ**

Спеціальність 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво
електронної техніки

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському національному університеті радіоелектроніки Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор,
МУЗИКА Катерина Миколаївна,
Харківський національний університет
радіоелектроніки Міністерства освіти і
науки України, професор кафедри біомедичної інженерії

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
ЛЕПІХ Ярослав Ілліч,
директор Міжвідомчого наук.-навч. фіз.-техн.
центру МОН і НАН України при ОНУ ім. І.І. Мечникова

доктор технічних наук, професор
ПАВЛОВ Сергій Володимирович,
Вінницький національний технічний університет,
професор кафедри загальної фізики та фотоніки
проректор з наукової роботи

Захист відбудеться _____2021 р. о ____ год. ____хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.052.04 при Харківському національному університеті радіоелектроніки за адресою: 61166, м. Харків, пр. Науки, 14.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Харківського національного університету радіоелектроніки за адресою: 61166, м. Харків, пр. Науки, 14.

Автореферат розіслано «12» березня 2021 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

(підпис)

Є.М. Одаренко
(ініціали, прізвище)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

Розроблення нових технологічних процесів для виробництва сенсорних елементів, як складових хімічних сенсорів, зокрема, електрохемілюмінесцентних (ЕХЛ), які б мали високу чутливість та селективність визначення речовин, є актуальним завданням в області технології виробництва електронної лабораторно-аналітичної техніки.

Визначення слідових кількостей екотоксикантів, зокрема, поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ), які, навіть, у надмалих концентраціях мають мутагенний та канцерогенний вплив на організм людини, належить до складних аналітичних задач. Для їх вирішення застосовуються сучасні методи аналізу: хромато-маспектрометрія, високоефективна рідинна хроматографія з флуоресцентним спектроскопічним детектором. Основним недоліком даних методів є висока вартість. Більш дешевою альтернативою аналітичному обладнанню є використання хімічних сенсорів, зокрема, флуоресцентних, електрохімічних, електрохемілюмінесцентних. Серед перелічених типів сенсорів, ЕХЛ-сенсори є одними з найбільш чутливих, оскільки ЕХЛ, як метод визначення органічних сполук, об'єднує в собі переваги люмінесцентних і електрохімічних методів.

В основі технологічних процесів виготовлення переважної більшості сучасних сенсорних елементів для визначення ПАВ, включаючи, ЕХЛ-сенсори, є синтез та іммобілізація наноматеріалів (зокрема, квантові точки, наночастинки золота, окиси графена, вуглецеві нанотрубки тощо); а також використання біоматеріалів (ДНК, антитіла). Їхнє застосування покращує аналітичні характеристики (чутливість і селективність детектування), але ускладнює і здорожує технологію виготовлення сенсорів.

Тому, розроблення нових технологічних процесів виробництва ЕХЛ-сенсорних елементів, які дають можливість визначати люмінесцентні ПАВ з високою чутливістю, але без додаткового використання коштовних наноматеріалів і біоматеріалів (яким характерна нестабільність у нефізіологічних умовах), є актуальним завданням сенсорної електроніки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота за темою дисертації безпосередньо пов'язана з напрямками досліджень, що проводяться на кафедрі біомедичних електронних пристроїв та систем Харківського національного університету радіоелектроніки (ХНУРЕ), зокрема, за програмами держбюджетних науково-дослідних робіт №292-1 «Концепція молекулярного розпізнавання на основі «синтетичних рецепторів» та її застосування для створення приладів визначення речовин» (ДР № 0115U002428) та №324 «Концепція «донор-акцепторної взаємодії» у розробці оптичного сенсора для визначення вибухонебезпечних нітроароматичних сполук».

Мета і задачі дослідження.

Метою роботи є розроблення нового технологічного процесу виробництва сенсорних ЕХЛ елементів, що дозволяє визначати люмінесцентні ПАВ з

високою чутливістю, і не потребує додаткового використання нестабільних біоматеріалів і коштовних наноматеріалів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі *завдання*:

1. Провести аналіз сучасних досягнень у технологіях виготовлення сенсорних елементів для виявлення ПАВ у водних системах.

2. Сформулювати та обґрунтувати вихідні положення концепції нового технологічного процесу створення сенсорного елемента для визначення ПАВ.

3. Провести теоретичну і експериментальну верифікацію вихідних положень концепції нового технологічного процесу створення сенсорного елемента для визначення ПАВ.

4. Провести апробацію сенсорного ЕХЛ-елемента щодо чутливості і селективності визначення ПАВ (на прикладі 5,6,11,12-тетрафенілтетрацена (ТФА) і 9,10-діфенілатрацена (ДФА)).

Об'єкт дослідження. Фізико-хімічні процеси, пов'язані з технологією створення електрохемілюмінесцентного сенсорного елемента для визначення ПАВ, і з генеруванням аналітичного ЕХЛ-відгуку розробленого сенсорного елемента.

Предмет дослідження. Новий технологічний процес виробництва сенсорного ЕХЛ-елемента для чутливого визначення люмінесцентних ПАВ без додаткового використання біологічних матеріалів і наноматеріалів (таких як квантові точки, нанотрубки).

Методи дослідження. Наукометричні методи з використанням мультидисциплінарної бази Scopus; молекулярний докінг; квантово-хімічні методи класу теорії функціоналу густини (функціонал M06-2X, базисний набір cc-pvdz); спектрофотометрія; атомно-силова мікроскопія; метод циклічної вольтамперометрії; електрохемілюмінесцентний метод; метод Ленгмюра-Блоджетт.

Наукова новизна отриманих результатів. Теоретичні та експериментальні дослідження, наведені в дисертаційній роботі [1-6], дозволили вирішити важливу науково-прикладну задачу технології виробництва сенсорних ЕХЛ-елементів для твердофазного визначення слідових концентрацій люмінесцентних ПАВ.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше розроблено технологічний процес виробництва ЕХЛ-сенсорного елемента для чутливого детектування люмінесцентних ПАВ, який полягає у використанні методу Ленгмюра-Блоджетт і відрізняється від відомих технологічних процесів створення сенсорних ЕХЛ-елементів для визначення ПАВ відсутністю необхідності додаткового використання дороговартісних наноматеріалів і нестабільних біологічних матеріалів.

2. Набув подальшого розвитку метод Ленгмюра-Блоджетт для створення супрамолекулярних плівок бінарних комплексів «гідрофобні люмінесцентні ПАВ - амфіфільні молекули», який відрізняється від відомих методів на основі ЛБ: (а) раціональним вибором амфіфільної матриці – за рахунок визначення енергій взаємодій бінарних комплексів; (б) визначенням та врахуванням вагомих факторів впливу на процес створення функціональних ЛБ-плівок

сенсорного елемента для ЕХЛ-визначення слідових концентрацій люмінесцентних ПАВ.

3. Вперше розроблено метод визначення слідових концентрацій люмінесцентних ПАВ, який полягає в створенні сенсорного елемента, що містить наночастиці молекул-аналіту, що дає можливість підвищити поверхневу концентрацію ПАВ і досягти низької межі їхнього визначення, за рахунок того, що процеси переносу електрона і генерування квантів ЕХЛ відбуваються на поверхні електрода, а не в об'ємі розчину.

4. Набула подальшого розвитку модель раціонального вибору амфифільних молекул, здатних до утворення стабільних бінарних систем з молекулами ПАВ під час створення сенсорних елементів на основі плівок ЛБ, яка відрізняється проведенням поетапного наближення (на основі попереднього молекулярного докінга), з подальшою повною оптимізацією можливих комплексів та розрахунком енергії взаємодії між компонентами комплексів і, відповідно, порівнянням їх між собою.

У всіх роботах автор приймав участь в обговоренні отриманих результатів, підготовці й написанні статей.

Практичне значення отриманих результатів. Дисертаційні дослідження дозволили розробити технологію виробництва електродних елементів для твердофазного електрохемілюмінесцентного визначення слідових концентрацій поліциклічних ароматичних вуглеводнів на прикладі ТФА і ДФА.

Найважливіші практичні результати роботи:

1. Визначено загальну схему технології виробництва електрохемілюмінесцентного сенсорного елемента для твердофазного визначення слідових концентрацій люмінесцентних ПАВ на прикладі ТФА.

2. Досягнуто пікомолярну межу визначення ТФА за допомогою виготовленого за розробленою технологією ЕХЛ-сенсорного елемента, що не потребує додаткового використання біоматеріалів і наноматеріалів (таких як, як квантові точки і нанотрубки).

3. Розроблено методіку селективного визначення люмінесцентних ПАВ, що ґрунтується на підборі співреагенту, який відповідає термодинамічним вимогам формування збуджених станів молекулами ПАВ з подальшою емісією ЕХЛ.

4. Результати проведених досліджень використовуються в навчальному процесі ХНУРЕ під час викладання дисциплін «Нанотехнології у біології та медицині» для студентів за напрямом «Біомедична інженерія».

Особистий внесок здобувача. Всі основні результати, які складають сутність роботи, відображені у пунктах новизни та практичного значення, отримані автором самостійно. У роботах, опублікованих у співавторстві, здобувачу належить таке: проведення досліджень з визначення енергії взаємодії мономер-шаблон [1]; участь у розробці концепції апарату «Spark» для електрохемілюмінесцентних досліджень [3]; квантово-хімічні дослідження комплексів ТФА зі стеариновою кислотою і поліметилметакрилатом [4]; розроблення технології створення електрохемілюмінесцентної платформи для твердофазного визначення слідових концентрацій ПАВ [5]; аналіз внутрішньомолекулярних взаємодій в кристалах бензена [6].

Апробація результатів дисертації. Результати роботи доповідались (і опубліковані у відповідних матеріалах) на: Міжнародних радіоелектронних форумах «Прикладна радіоелектроніка. Стан і перспективи розвитку» (Харків, Україна, 2016); Міжнародних наукових конференціях «Функціональна база наноелектроніки» (Одеса, 2017, 2019); 22-му Міжнародному молодіжному форумі «Радіоелектроніка і молодь у ХХІ сторіччі» (Харків, 2018, 2019); 20th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence (Nantes, France, 2018); IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (Kiev, Ukraine 2019); IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (Kiev, Ukraine 2020).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 13 наукових праць, у тому числі у 6 статтях (з них 1 – одноосібна), з них 4 – у вітчизняних фахових виданнях, 2 – у періодичних фахових виданнях інших держав з напрямку, з якого підготовлено дисертацію, що включено до міжнародної наукометричної бази Scopus; 7 тез доповідей у матеріалах наукових конференцій і симпозіумів (з них 1 – проводилась за кордоном, 2 – реферуються в Scopus).

Структура й обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку посилань, 6 додатків. Робота викладена на 150 сторінках, ілюстрована 12 таблицями та 41 рисунком. Перелік посилань містить 168 найменувань. Обсяг роботи з додатками – 165 сторінок.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи, показано зв'язок із науковими програмами, планами, темами, визначено мету і завдання дослідження, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено відомості про особистий внесок автора, апробації та публікації.

У **першому розділі** проведено аналітичний огляд сучасних досягнень у технологіях виготовлення чутливих елементів сенсорів для визначення ПАВ. Показано, що найпоширенішими сенсорними елементами для визначення ПАВ є елементи з *флуоресцентним, електрохімічним* принципами перетворення сигналу, а також сенсорні елементи на основі явища *раманівського розсіювання, підсиленого поверхнею* (англ. «*surface-enhanced Raman scattering*»). Оскільки чутливість даних методів перетворення сигналу не є достатньою для визначення слідових кількостей ПАВ, для її підвищення у технологічному процесі виготовлення сенсорів застосовувались функціональні наноматеріали. Так, у флуоресцентних сенсорних елементах найчастіше використовувались *напівпровідникові квантові точки* (зокрема, CdTe, CdSeTe/ZnS), *нанокмпозити* «квантові точки / окис графену» (L-цистеїн-CdSeTeS/ZnS-окис графену), квантові точки / вуглецеві нанотрубки; квантові точки / TiO₂ нанотрубки, молекулярно імпринтовані полімери. Сенсорні елементи на основі явища *раманівського розсіювання* найчастіше модифікувались наноструктурами благородних металів (наночастками золота та срібла), їхніми композитами з органічними макромолекулами (циклодекстрином та каліксареном), та їхніми кон'югатами з моноклональними антитілами. У *електрохімічних* та *електрохемілюмінесцентних* сенсорних системах для

визначення ПАВ часто застосовувались наноматеріали на основі *графену та його композитів*; *полімерні матеріали*, що містять функціональні групи з делокалізованими π -зв'язками (наприклад, поліанілін, поліпірол); *окиси металів* (як допанти для покращення каталітичної активності, збільшення площі поверхні та адсорбційних можливостей полімерних матеріалів у складі сенсорних електрохімічних елементів); біологічних матеріалів. Типи сенсорних елементів, функціональних наноматеріалів у складі сенсорних елементів, а також основні аналітичні характеристики сенсорних елементів (межа виявлення, лінійний діапазон концентрацій) узагальнено у таблицях.

Враховуючи вищенаведене, сформувано *загальні вимоги до нового технологічного процесу* створення сенсорного елемента для визначення ПАВ. А саме, для створення сенсорного ЕХЛ-елементу, для якого характерна висока чутливість визначення ПАВ, з одного боку, та низька собівартість – з іншого, доцільно було б розробити такий *технологічний процес*, який би: (а) не вимагав додаткового застосування вищезазначених матеріалів, оскільки це ускладнює і здорожує технологію створення сенсорного елемента; (б) не потребував використання біоматеріалів у складі сенсорної поверхні електроду, адже біоматеріалам характерні фізико-хімічна нестабільність та висока вартість; (в) забезпечував можливість визначення ПАВ, що ґрунтувалась би на посиленні ЕХЛ-сигналу за наявності ПАВ.

На основі аналізу сучасних досягнень у технології виготовлення сенсорних елементів для виявлення ПАВ у водних системах, сформульовано основні гіпотези (*вихідні положення технології виготовлення ЕХЛ-сенсорного елемента*) для визначення ПАВ. *Гіпотеза 1.* Розробка технології виготовлення сенсорного елемента, що забезпечує (а) нанометрову відстань між молекулами ПАВ і електродом, дасть можливість підвищити чутливість детектування без додаткового застосування наноматеріалів, оскільки процеси переносу електрону та генерування квантів ЕХЛ відбуватимуться у приелектродній області, а не в об'ємі розчину; (б) можливість варіації хімічної природи плівки дозволить ефективно зафіксувати гідрофобні молекули ПАВ на поверхні електроду і тим самим забезпечити можливість ЕХЛ-визначення водонерозчинних ПАВ у водних розчинах, оскільки процеси генерування аналітичного відгуку проводитимуться не у водному розчині, а на межі розподілу фаз електрод-плівка-електроліт. *Гіпотеза 2.* Відсутність необхідності застосування антитіл (чи інших видів рецепторів для забезпечення селективності визначення) у технології виробництва сенсорного елемента на ПАВ, пояснюється тим, що селективність аналізу може бути досягнуто не за рахунок взаємодії антиген-антитіло, а за рахунок підбору відповідного ЕХЛ-співреагенту для молекул люмінесцентних ПАВ, іммобілізованих на поверхні електроду. *Гіпотеза 3.* Теоретичне дослідження взаємодій між молекулами ПАВ та амфіфільними молекулами дасть можливість раціонального вибору молекул матриці для забезпечення ефективної іммобілізації гідрофобних молекул ПАВ на поверхні електроду. *Гіпотеза 4.* Дослідження фізико-хімічних властивостей сенсорних елементів, що містять ПАВ на електродах/субстратах залежно від матеріалу плівки-матриці, умов отримання плівки, параметрів поверхневої модифікації електроду, дасть можливість виявити вагомні фактори

впливу на технологію створення сенсорних елементів, які матимуть найбільший аналітичний ефект (інтенсивність аналітичного сигналу) і відтворюваність результатів.

У **другому розділі** обґрунтовано вихідні положення концепції нового технологічного процесу виробництва ЕХЛ-сенсорного елементу для визначення ПАВ. Зокрема, наведено попередні дослідження електрохімічних та ЕХЛ-властивостей модельного ПАВ, 5,6,11,12-тетрафенілтетрацену (ТФА), в апротонних розчинниках з використанням електродів з різних матеріалів. Обґрунтовано застосування методу Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) для локалізації молекул ПАВ на мінімальній відстані від поверхні електроду під час створення ЕХЛ сенсорного елементу для їхнього твердофазного визначення ПАВ. Окреслено основні технологічні проблеми, пов'язані з формуванням ЛБ-шарів з молекулами ПАВ. Зазначено, що головна вимога до речовин, які можуть формувати нанорозмірні плівки на поверхні розподілу фаз «вода повітря», так і на поверхні електрода, є здатність утворювати фазово-однорідну систему. Це можливо, якщо речовина має амфіфільні властивості. За причини гідрофобності молекул ПАВ не здатні самостійно формувати ЛБ-моношари. Для того, щоб подолати технологічну проблему, пов'язану з неленгмюрогенністю гідрофобних ПАВ запропоновано використовувати молекули ПАВ з речовинами, що мають амфіфільні властивості. Обґрунтовано застосування квантово-хімічних методів для дослідження взаємодії модельних комплексів молекул ПАВ та популярних у технології ЛБ амфіфільних речовин, що дасть можливість раціоналізувати вибір кращої матриці для ПАВ.

У **третьому розділі** проведено теоретичну та експериментальну верифікацію вихідних положень нового технологічного процесу виробництва ЕХЛ-сенсорного елементу для визначення ПАВів.

Теоретична верифікація вихідних положень проводилась з використанням апарату квантово-хімічних розрахунків. Як об'єкти досліджень міжмолекулярних взаємодій у комплексах (1:1) «ПАВ»: «амфіфільна молекула» було обрано: ТФА, як молекулу ПАВ, а стеаринову кислоту (СтК), метиловий ефір СтК та поліметилметакрилат (ПММА) – як амфіфільні молекули різних хімічних класів (кислот, ефірів, полімерів) відповідно. Структури досліджуваних молекул брались із Кембриджської бази структурних даних. Далі проводилась їхня оптимізація з використанням методу *теорії функціонала електронної густини* DFT (функціонал M06-2X) з базисним набором cc-pvdz. Відповідність геометрії мінімуму на поверхні потенційної енергії молекул було підтверджено розрахунком других похідних енергії, які мали тільки позитивні власні значення. Енергії взаємодії між молекулами в комплексах скоригувались на помилку суперпозиції базисного набору (BSSE) з використанням стандартної процедури Бойз-Бернарді (BSSE-корекція). Всі розрахунки виконувалися з використанням програми Gaussian03. Енергію взаємодії (E_{int}) у комплексах (1:1) «ПАВ»: «амфіфільна молекула» розраховували за формулою (1):

$$E_{int} = E_{CCE} - (E_{total\ of\ amphiphile} + E_{total\ of\ PAH}), \quad (1)$$

де E_{CCE} – повна енергія комплексу з урахуванням BSSE;

$E_{\text{total of amphiphile}}$ – повна енергія амфіфільної речовини;

$E_{\text{total of PAAH}}$ – повна енергія молекули ТФА.

Для того щоб порівняти енергії взаємодії комплексу «СтК : ТФА» з «ПММА : ТФА», було виділено частину молекули ПММА, співставну з молекулою СтК. У роботі використовувався фрагмент ПММА, що має формулу $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-]_{16}$. Початкове наближення до геометрії молекулярних комплексів «СтК» : «ТФА» та «ПММА» : «ТФА» було отримано за допомогою процедури молекулярного докінгу з використанням програми AutoDock Vina. Для побудови двокомпонентних комплексів на першому етапі проводився докінг «СтК : ТФА», а також «ПММА : ТФА», за результатами якого було відібрано 20 структур з найменшою загальною енергією. На рис.1 зображено структури найбільш стійких комплексів «СтК : ТФА» і «ПММА : ТФА» та значення їх E_{int} . Енергія взаємодії в 5 найбільш стабільних комплексів «ПММА : ТФА» знаходиться в діапазоні від -11.22 до -14.42 ккал / моль, що дещо менше, ніж для комплексів «СтК : ТФА» (від -10.86 до -18.11 ккал/моль).

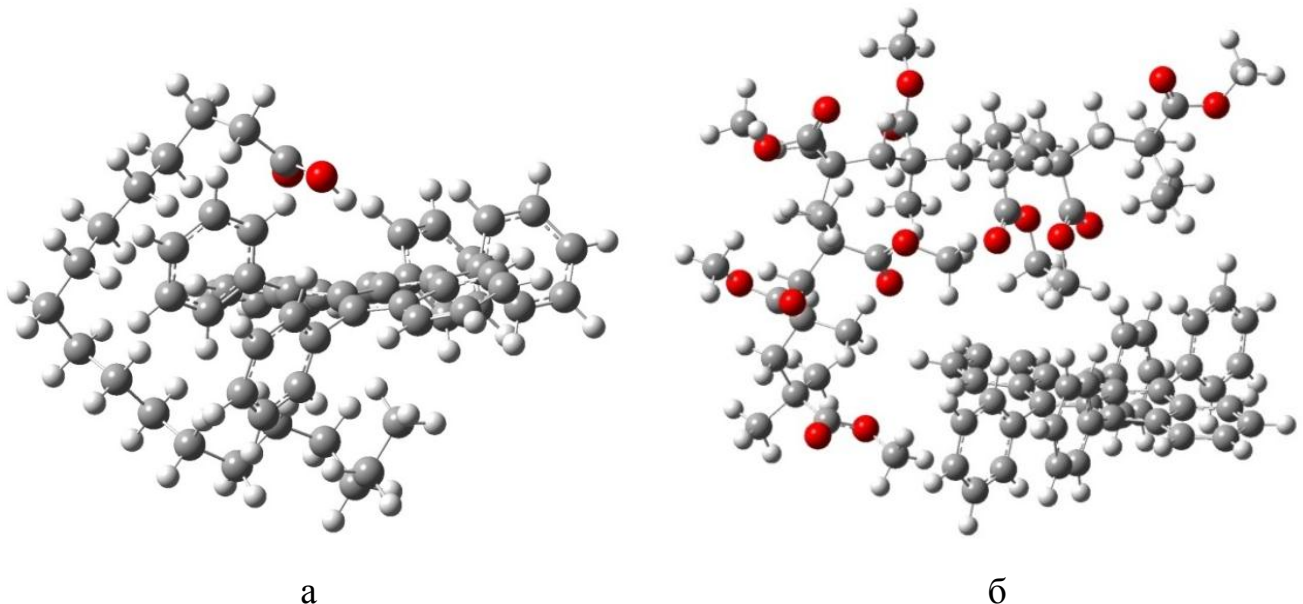


Рисунок 1 – Структура найбільш стійких комплексів: а – «СтК: ТФА»; б – «ПММА : ТФА»

Розрахунки показали, що *all-trans* конформація в молекулі СтК на 5.17 ккал / моль, а в молекулі ПММА на 14.07 ккал / моль більш вигідна, ніж вигнута (Рис. 2). Результат розрахунків вказують на стеричну напругу у вигнутих конформаціях, що підтверджується виникненням укорочених контактів (у СтК: укорочені контакти Н...Н 2.14 Å ÷ 2.31 Å, в ПММА: Н...Н 1.97 Å ÷ 2.30 Å, Н...О 2.39 Å ÷ 2.41 Å за суми вандерваальсових радіусів Н...Н 2.34 Å, Н...О 2.46 Å).

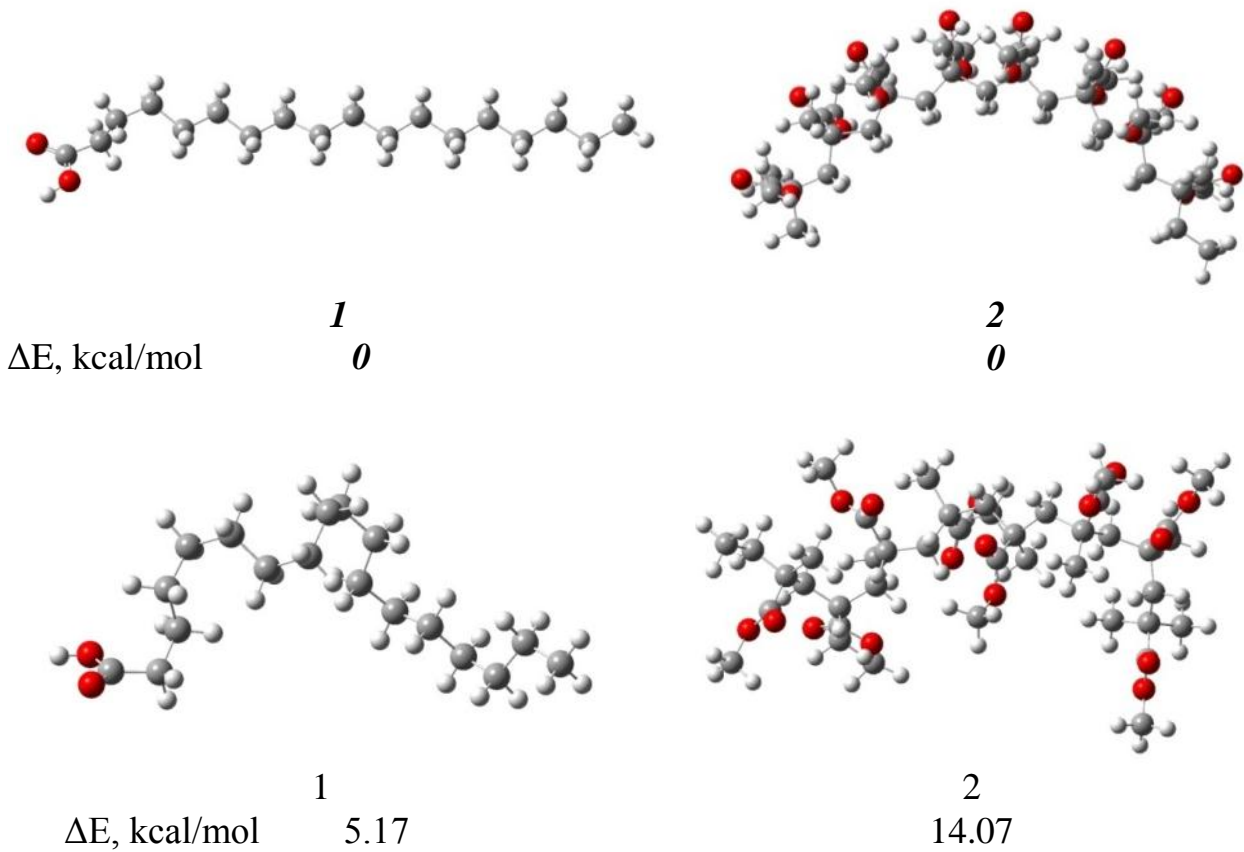


Рисунок 2 – Відносна стабільність *all-trans* конформацій в молекулах СтК (1) і ПММА (2)

На рис. 3. показано структури найбільш стійких комплексів «СтК : ТФА» і «ПММА : ТФА» у конформації *all-trans* та їх E_{int} за даними методу M06-2X/cc-pvdz.

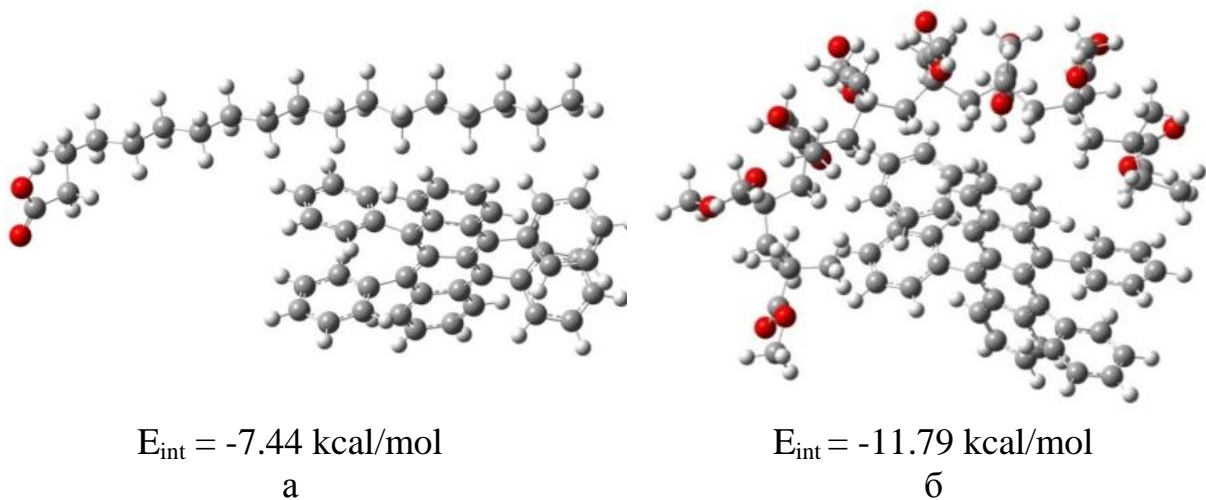


Рисунок 3 – Структура найбільш стійких комплексів у конформації *all-trans*: а – СтК : ТФА»; б – «ПММА : ТФА»

Крім того, серед оптимізованих комплексів найбільшу енергію взаємодії мають комплекси, в яких молекули пов'язані між собою С-Н ... О і С-Н ... π водневими зв'язками одночасно і мають найбільшу площу перекривання.

Узагальнюючи результати квантово-хімічного моделювання, можна з певною мірою вірогідності стверджувати, що молекули ТФА утворюють більш міцні комплекси з молекулами ПММА, ніж з молекулами СтК.

Таким чином, молекула ПММА є кращим кандидатом-матрицею для утворення бінарних структур з неамфіфільними ПАВ, ніж молекули СтК та її метилового ефіру.

Крім того, послідовність теоретичних досліджень, описаних вище, становлять новий підхід до раціонального вибору амфіфільної речовини, яка здатна формувати стабільні бінарні ЛБ-системи з молекулами ПАВ.

Експериментальна верифікація вихідних положень нового технологічного процесу виробництва ЕХЛ-сенсорного елемента для визначення ПАВ (на прикладі ТФА і ДФА). Метод ЛБ було реалізовано на спеціальному комерційно доступному обладнанні, – ЛБ-ванні типу LT-102 виробництва фірми «Microtestmachines Co» (Республіка Білорусь). Перш за все, досліджувались умови формування і перенесення моношарів на струмопровідні підкладки з ІТО бінарних комплексів «СтК : ТФА» і «ПММА : ТФА».

Так, було досліджено криві стиснення ($\pi - A$ ізотерми) вищезазначених бінарних систем. За наявності характерного злому на $\pi - A$ ізотермах було показано, що в усі відібрані матриці (СтК і ПММА) вдавалося інкорпорувати до 50 молярних відсотків модельних ПАВ без порушення впорядкованості моношарів.

«Імобілізаційна ємність» для молекул ТФА кожної з розглянутих матриць оцінювалась за інтенсивністю флуоресценції сенсорних елементів, виготовлених на основі ЛБ-шарів з бінарними системами молекул ТФА з молекулами кожної з матриць. Так, за однакової поверхневої концентрації ТФА в матриці і однакової кількості перенесених на підкладку моношарів інтенсивність люмінесценції для ЛБ-плівок системи «ПММА : ТФА» приблизно в 2,5 рази більша, ніж для системи «СтК : ТФА».

Залежності інтенсивності люмінесценції від часу експозиції у бідистильованій воді для ЛБ-систем «СтК : ТФА» та «ПММА : ТФА» на ІТО-підкладках досліджувались з метою визначення стабільності люмінесцентних властивостей ЛБ-плівок. Виявлено, що за температури $T=22^{\circ}\text{C}$ впродовж 45 хвилин відносно зменшення інтенсивності люмінесценції складає приблизно 65% для системи «СтК : ТФА» і 57% для системи «ПММА : ТФА». Тобто, з огляду на стабільність, матриця з ПММА більш вигідна за матрицю зі СтК.

Усі вищезазначені висновки на основі люмінесцентних досліджень корелюють із висновком, отриманим за даними квантово-хімічних розрахунків, де було показано, що ПММА утворює більш міцні комплекси з молекулами ТФА, ніж СтК з ТФА.

Таким чином, надалі всі експериментальні дослідження проводилися виключно для бінарних систем модельних ПАВ з матрицею ПММА.

Поверхнева структура отриманих моношарів контролювалася на нанорівні атомно-силовим мікроскопом NT-206 фірми «Microtestmachines Co» (Республіка Білорусь). На рис. 4 наведено результати АСМ-дослідження поверхні ІТО-електрода без модифікації (рис. 4,а) та ІТО-електрода, модифікованого ЛБ-шарами системи «ПММА : ТФА». Сканування в статичному режимі, зонд CSC-38 кантілевер В. Результати аналізу характеристики поверхонь, не модифікованих ЛБ-шарами ІТО-підкладок (рис.4.а), вказують на незначну шорсткість поверхонь, що лише позначається змінами у морфології поверхні на рівні декількох нанометрів та відповідає 14 класу обробки поверхні. У свою чергу, аналіз наведеного на Рис. 4,б АСМ-зображення поверхні ІТО-електрода, модифікованого ЛБ-шарами системи «ПММА : ТФА», показує, що полімерні молекули ПММА згорнуті в плоскі глобули розміром близько 100 нм. Можливо, саме цим пояснюється суттєво більша порівняно з іншими дослідженими матрицями поверхнева концентрація модельних ПАВ. Ймовірно, молекули ТФА інкорпоровані між спіральними кільцями вертикально орієнтованих амфифільних мономерних ланок ПММА.

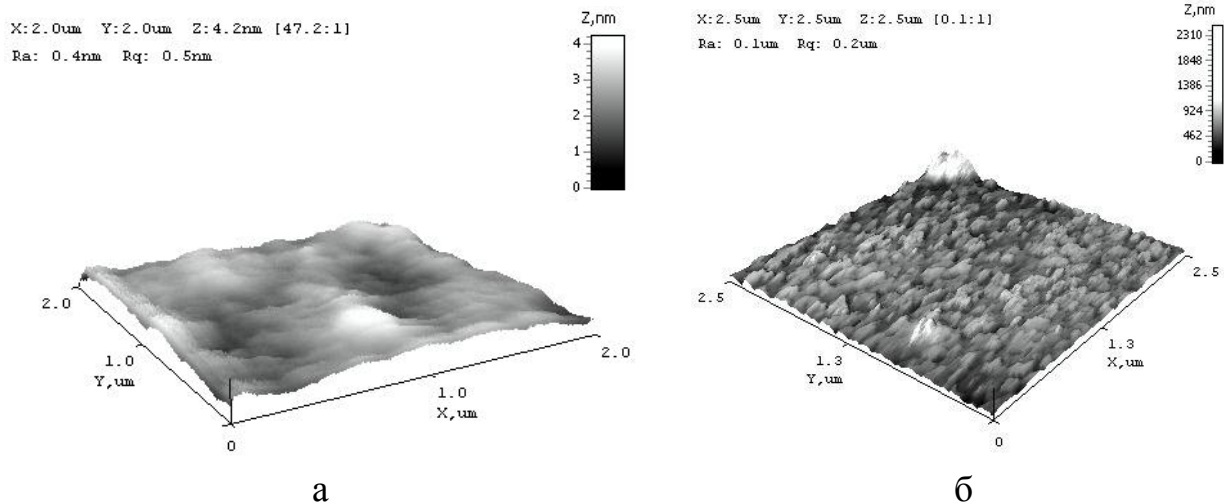


Рисунок 4 – 3D АСМ зображення морфології поверхні: а – ІТО-підкладок; б – ІТО-підкладок, модифікованих ЛБ-шаром системи «ПММА/ТФА»

Залежність інтенсивності люмінесценції ТФА (імобілізованих на поверхні електроду) від поверхневого тиску для системи «ТФА-ПММА»

Під час зміни поверхневого тиску конформація складної амфифільної молекули може змінюватися, призводячи до фазової перебудови моношару, яку можна спостерігати за зміною інтенсивності люмінесценції. Було показано, збільшенням поверхневого тиску пропорційно збільшується інтенсивність люмінесценції. Це вказує на те, що зі зростанням поверхневого тиску (π) щільність пакування молекул ТФА у ЛБ-плівці зростає, тим самим зростає їхня поверхнева концентрація в ЛБ-плівці.

Визначення вагомих факторів впливу на технологію створення сенсорного елемента включало вимірювання контактного кута. Це дало можливість без використання складних методів аналізу поверхні, таких як рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS), оцінити зміни хімії поверхні, зокрема,

після електролізу. Зокрема, за визначенням крайового кута змочування поверхні сенсорного елемента оцінювався вплив типу перенесення моношару (Z , Y , YX) на ІТО-електрод та вплив електролізу ІТО-електродів перед нанесенням ЛБ-плівки на молекулярну взаємодію струмопровідної поверхні ІТО-електроду з бінарними ЛБ-системами «ПАВ - матриця». Результати експериментальних досліджень величини крайового кута змочування модифікованих ІТО-електродів продемонстрували, що попередня електрохімічна обробка ІТО-електроду у катодній області призводить до збільшення гідрофільності поверхні.

Оцінювання ЕХЛ-властивостей сенсорного елемента залежно від типу перенесення моношару та стану поверхні ІТО-електрода проводилось за аналізом отриманої гістограми залежності інтенсивності ЕХЛ на сенсорному елементі з і без анодної передобробки (АП) (рис. 5).

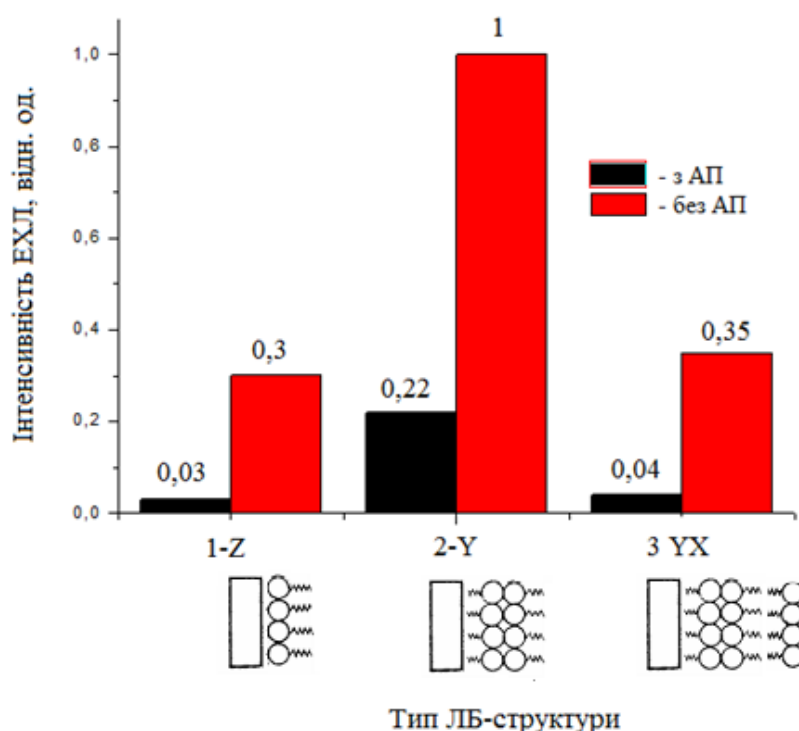


Рисунок 5 – Гістограма залежності інтенсивності ЕХЛ на сенсорному елементі з АП і без АП для різних типів ЛБ-структур («1-Z», «2-Y», «3-YX»)

З рис.5. можна зробити висновок, що:

а) найбільша інтенсивність ЕХЛ характерна для сенсорного елемента з «2Y»-типом структур, менша для «3YX» і найменша для «1Z»-модифікації. Така послідовність характерна, як для ІТО-електроду з АП, так і без, однак, різними є величини інтенсивності (для електроду без і з АП);

б) максимальне значення $I_{\text{ЕХЛ}}$ для сенсорного елемента з «2Y» типом шарів можна пояснити локалізацією ПАВ між гідрофобними «хвостами», що орієнтовані, як до електроду, так і до розчину. Таким чином, у «2Y»-ЛБ структурі молекули ПАВ розміщуються в обох шарах. Це відповідно, збільшує їхню концентрацію, а, значить, і інтенсивність ЕХЛ;

в) спад інтенсивності для ЛБ-структури «3УХ», порівняно з «2У»-структурою, можна пояснити зменшенням доступу молекул ПАВ (у «3УХ»-структурі) до розчину, а значить зменшенням реакційної здатності молекул ПАВ зі співреагентом;

г) співставний рівень інтенсивності ЕХЛ для сенсорних елементів з «3УХ» та «1Z» -структурами можна пояснити більш ефективною локалізацією молекул ПАВ по відношенню до розчину і електроду, а саме: більшою доступністю молекул ПАВ до молекул співреагенту, що підвищує ймовірність хімічних реакцій; меншою віддаленістю молекул ПАВ від поверхні електроду, що полегшує процеси переносу електронів;

д) порівнюючи інтенсивність ЕХЛ для «1Z» і «2У»-структур, можна зробити висновок, що основний вигравш в інтенсивності «2У»-структур є за рахунок наявності додаткового моношару, що, відповідно, призводить до збільшення концентрації молекул ПАВ і ЕХЛ-сигналу;

е) наявність додаткового моношару у «3УХ»-структур не дало підвищення ЕХЛ. ПАВ, що локалізуються у першому моношарі, віддалені від молекул ПАВ у другому і третьому ЛБ-шарів на відстань більшу, чим дві гідрофільні частини «голівки» молекул ПММА. Таким чином, бішар «голівок» ПММА може гальмувати процеси переносу електронів і служити так званим ізолятором приелектроднолокалізованих молекул ПАВ.

Вплив наявності анодної передобробки на ЕХЛ-сигнал. Для того, щоб визначити, яка зі ЛБ-структур є найбільш чутливою до наявності АП, було розраховано коефіцієнти впливу анодного окислення на ЕХЛ-сигнали сенсорних елементів з різними типами отримання ЛБ-структур. Коефіцієнт впливу анодного окислення на ЕХЛ-сигнал, обчислювався як нормалізоване значення співвідношення інтенсивності ЕХЛ-сигналу без наявності анодної передобробки (АП) до інтенсивності ЕХЛ на електродах після АП. Графік залежності коефіцієнта впливу анодного окислення на ЕХЛ-сигнал від типу ЛБ-структур («1-Z», «2У», «3УХ») наведена на рис. 6.

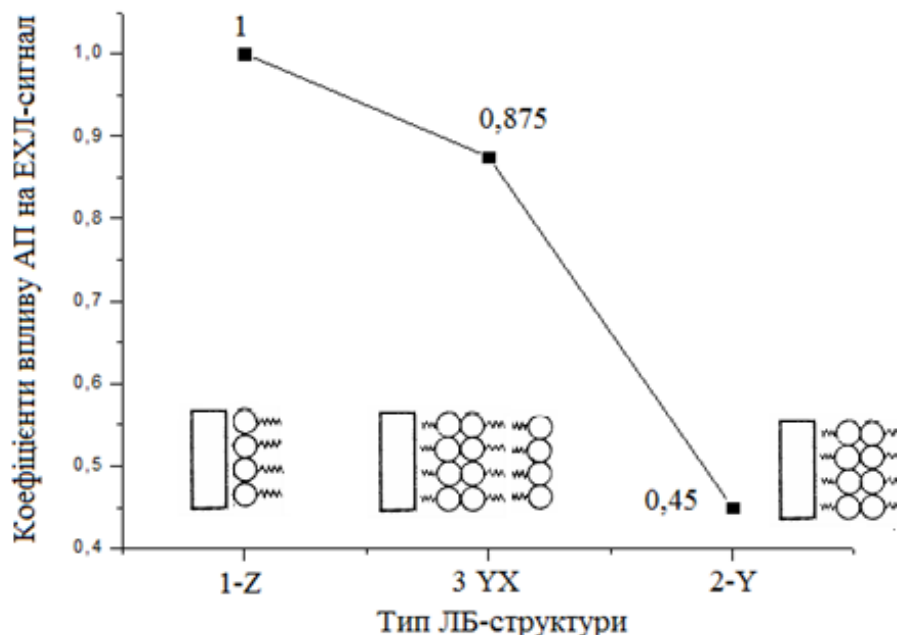


Рисунок 6 – Коефіцієнт впливу анодного окислення на ЕХЛ-сигнал

Як видно з рис. 6, найбільш чутливим до стану електродної поверхні ІТО, пов'язаного з наявністю, чи відсутністю попередньої електрохімічної обробки (анодного окислення) є сенсорні елементи з 1Z-типом структур, менш чутливими є 3YX-структури, і найменш чутливими 2Y-структури. Тобто, коефіцієнт впливу наявності анодного окислення на ЕХЛ сенсорного елементу залежно від типу ЛБ-структур зменшувався у такій послідовності: (1Z(1) > 3YX (0,875) > 2Y (0,45)). Ці дані корелюють з даними щодо зменшення відносного пропускання ІТО-зразка після електролізу.

Таким чином, наявність електрохімічної передобробки електроду (анодним окисленням), є вагомим фактором впливу (технологічним параметром) на технологію створення ЕХЛ-сенсорного елементу з високою чутливістю визначення.

Вплив типу ЛБ-структур і наявності АП на ЕХ-сигнал досліджувався за гістограмою залежності інтенсивності ЕХ-сигналу (фарадеївських струмів) на сенсорному елементі з АП і без АП для різних типів ЛБ-структур (рис.7).

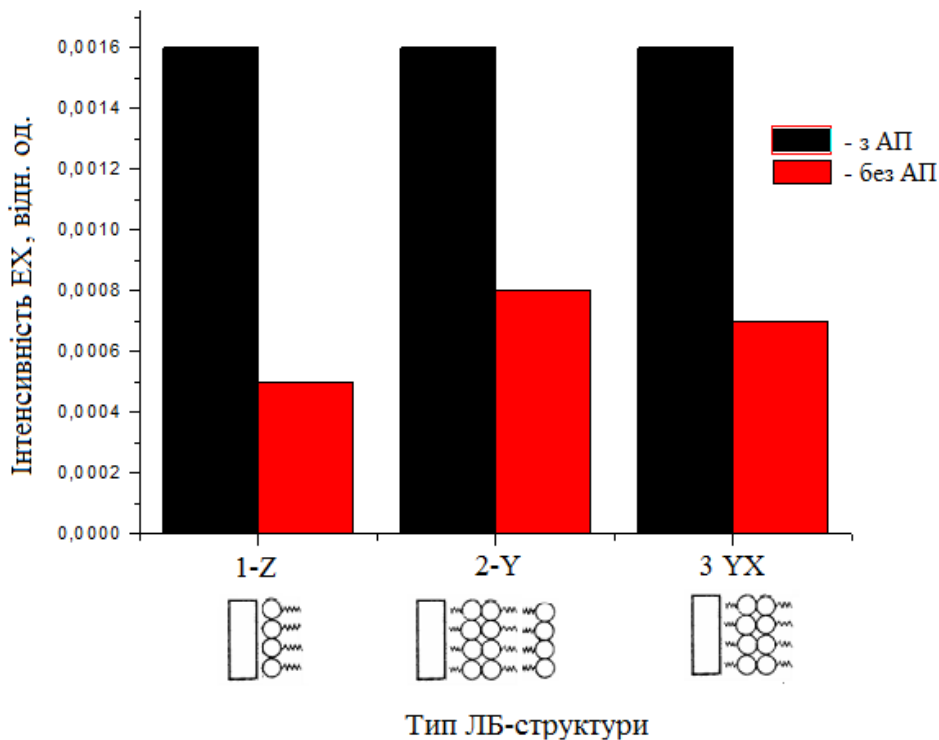


Рисунок 7 – Гістограма залежності інтенсивності ЕХ-сигналу на сенсорному елементі з АП і без АП для різних типів ЛБ-структур

Як видно з рис.7, інтенсивність фарадеївських струмів на ІТО-електродах, що піддавались попередньому електролізу в анодній області потенціалів, однакова для всіх типів ЛБ-структур і вище втричі, ніж на ІТО-електродах без АП. Це можна пояснити тим, що після електролізу, ІТО-покриття набуває металевої структури, яка є більш провідною.

Таким чином, підвищення провідності є більш вагомим фактором на зростання інтенсивності ЕХ-сигналу (фарадеївських струмів), ніж тип ЛБ-структури (роль орієнтації молекул матриці на локалізацію у ній молекул ПАВ).

У четвертому розділі наведено результати апробації сенсорного елементу, виготовленого за розробленою у даному дисертаційному дослідженні технологією, щодо чутливості та селективності електрохемілюмінесцентного твердофазного визначення люмінесцентних ПАВів, а також наведено модель технологічного процесу виробництва сенсорних ЕХЛ-елементів.

Оскільки молекули ПАВ є вкрай гідрофобними, вони практично нерозчинні у водних розчинах (розчиняються на рівні концентрації кількох нМ). Тому апробації сенсорного елементу з молекулами ПАВ передувала стадія попередньої пре концентрації ПАВів. Для цього було розроблено методику екстракції ПАВів з водних розчинів.

Для тестування розробленої ЕХЛ-платформи було створено робочі електроди, модифіковані одним моношаром ПММА з інкорпорованими модельними ПАВми (за різних концентрацій). Ці робочі електроди розміщувалися у триелектродній ЕХЛ-платформі. На робочий електрод подавалася циклічна напруга, що змінювалась лінійно зі швидкістю в 100 мВ/с.

Калібрувальний графік було отримано для максимальних значень інтенсивності ЕХЛ відповідних сенсорних елементів. Лінійний діапазон концентрацій ПАВ становив 10^{-10} – 10^{-13} моль. Як співреагент для молекул ТФА використовувався трипропіламін (ТПА) з концентрацією 10 мМ.

Дослідження характеристики селективності сенсорного елементу проводилась на прикладі вибіркового визначення ТФА та ДФА – люмінесцентних ПАВ, що належать до поліаценів. За рахунок запропонованої нами методики зміни співреагенту, було показано, що селективне визначення даних ПАВ можливе шляхом підбору співреагенту, який відповідає термодинамічним вимогам генерування збуджених станів молекулами ПАВ з подальшою емісією ЕХЛ у видимій частині електромагнітного спектра. Зокрема, для того, щоб розрізнити поліацени ТФА та ДФА, іммобілізовані на електроді, спочатку необхідно провести ЕХЛ-детектування з використанням менш енергійного співреагенту (ТПА), після чого змінити робочий розчин на розчин, що містить більш енергійний співреагент, зокрема тетрафенілборат натрія (Ph_4BNa). Так, визначення ДФА стало можливим з використанням Ph_4BNa як співреагента, а ТФА із застосуванням ТПА.

Дослідження інтенсивності ЕХЛ сенсорних елементів, залежно від різних фізико-хімічних чинників у процесі їх виготовлення, дало можливість виявити вагомні фактори впливу на технологію створення сенсорних елементів, які матимуть найбільший аналітичний ефект (інтенсивність аналітичного сигналу). До них належать: тип матриці; кількість перенесених на підкладку моношарів бінарних систем «ПАВ : матриця»; поверхневий тиск, за якого здійснюється перенесення моношарів на підкладку; тип перенесення моношару на підкладку; гідрофільність /гідрофобність поверхні перед нанесенням шарів ЛБ; наявність електрохімічної обробки електроду (анодного окислення) перед нанесенням шарів; енергія взаємодії в комплексі «ПАВ : амфіфільна речовина»; тип та концентрація речовини-співреагенту.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальне науково-практичне завдання – розроблено новий технологічний процес, який подано сукупністю методів і операцій, що забезпечили можливість створення високочутливого та селективного сенсорного елементу для твердофазного ЕХЛ-визначення люмінесцентних ПАВів (на прикладі 5,6,11,12-тетрафенілтетрацена (ТФА) та 9,10-дифенілатрацена (ДФА)) без необхідності додаткового використання коштовних наноматеріалів і нестабільних біоматеріалів.

Основні результати дисертаційної роботи.

1. На основі огляду літератури щодо сучасних досягнень у технологіях виготовлення та аналітичних характеристиках сенсорних елементів для виявлення ПАВ у водних системах, було відмічено, що технології виготовлення передбачали використання наноматеріалів та/або біоматеріалів.

2. Підтверджено вихідні положення концепції, а саме: (а) забезпечення нанометрової відстані між молекулами ПАВ і електродом, реалізоване за рахунок використання методу ЛБ, дало можливість підвищити чутливість детектування без додаткового застосування наноматеріалів; (б) можливість варіації хімічної природи плівки, за рахунок раціонального вибору молекул-матриці для ПАВ, дало можливість іммобілізувати неленгмюрогенні молекули ПАВ на поверхні електрода, забезпечивши можливість ЕХЛ-визначення водонерозчинних ПАВ у водних розчинах; (в) селективності аналізу було досягнуто не за рахунок додаткового використання біоматеріалів на поверхні сенсорного елементу, а за рахунок підбору відповідного ЕХЛ-співреагенту для молекул люмінесцентних ПАВ, який відповідає термодинамічним вимогам генерування ЕХЛ-сигналу молекулами ПАВ; (г) теоретичне дослідження взаємодій між молекулами ПАВ та амфіфільними молекулами дало можливість раціонального вибору молекул матриці для забезпечення ефективної іммобілізації гідрофобних молекул ПАВ на поверхні електроду, що було підтверджено експериментальними дослідженнями (порівняльною характеристикою люмінесценції сенсорних елементів з різними молекулами-матрицями для ПАВ).

3. Послідовність теоретичних досліджень (з використанням апарату квантової механіки), проведених у дисертації, становлять новий підхід до раціонального вибору амфіфільної речовини, яка здатна формувати стабільні бінарні ЛБ-системи з молекулами ПАВ.

4. Дослідження фізико-хімічних властивостей сенсорних ЕХЛ-елементів, залежно від різних чинників, дало можливість виявити вагомі фактори впливу на технологію створення сенсорних елементів, які матимуть найбільший аналітичний ефект (інтенсивність аналітичного сигналу).

5. Селективності розроблених сенсорних елементів щодо вибіркового визначення ПАВів було досягнуто за рахунок розробленої методики зміни співреагенту.

ПЕРЕЛІК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бани-Халед Г. Ф. Х., Музыка Е. Н. Метод молекулярной механики в обосновании выбора функционального мономера специфического к ванкомицину. *Системи обробки інформації*. 2017. №1. С. 152 - 154.
2. Халед Г. Б. Квантово-хімічні дослідження енергії взаємодії між молекулами рубрену та стеариновою кислотою та рубреном і метиловим ефіром стеаринової кислоти. *Наукові нотатки*. 2018. Том. 63. С. 230 - 234.
3. Snizhko D., Khaled G. B., Muzyka K., Xu G. Apparatus "Spark" for luminescent and electrochemiluminescent measurements. *Przegląd elektrotechniczny*. 2018. P. 38 - 42.
4. Халед Г. Б., Музыка К. М. Квантово-хімічні дослідження комплексів рубрену зі стеариновою кислотою і поліметилметакрилатом у прогнозуванні ленгмюрогенності. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2018. Том.15, № 4. С. 67 - 76.
5. Халед, Г. Б., Кукоба А.В., Білаш О.М., Жолудов Ю.Т., Сніжко Д.В., Музыка К.М. Электрохемилюминесцентна платформа для твердофазного визначення слідових концентрацій поліциклічних ароматичних вуглеводнів. *Радиотехника*. 2018. Том.192. С. 106-112.
6. Konovalova I. S., Shishkina S. V., Bani-Khaled G., Muzyka E. N., Boyko A. N. Intermolecular interactions in crystals of benzene and its mono-and dinitro derivatives: study from the energetic viewpoint. *CrystEngComm*. 2019. Vol. 21, No 18. P. 2908 - 2919.
7. Халед Г.Ф., Кукоба А.В., Білаш О.М., Музыка К.М. *Прикладна радіоелектроніка. Стан і перспективи розвитку*: матеріали 6-го Міжнародного Радіоелектронного Форуму, м. Харків, 17-19 жовтня 2017 р. Харків, 2017. С.165-166.
8. Халед Г.Ф., Кукоба А.В., Белаш Е.М. Технология Ленгмюра-Блоджетт в электрохемилюминесцентном определении полициклических ароматических углеводородов. *Функциональная база нанoeлектроники*: тезисы доклада IX Международной научной конф., (г.Одесса, 19-22 сентября 2017 г.). Одесса, 2017. С. 89-90.
9. Халед Г.Ф., Кукоба А.В., Музыка К.М. Электрохемилюминесцентна платформа для твердофазного визначення слідових концентрацій поліциклічних ароматичних вуглеводнів. *Радиоелектроника и молодежь в XXI веке*: тези доп. 22-й Международного молодежного форуму (м.Харьков, 2018). Харьков, 2018. С.112-113.
10. Snizhko D., Khaled G., Muzyka K., Xu G. *20th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence (20th ISBC)*: Abstract 180601 (Nantes, France, 28-31 May 2018).
11. Kukoba A.V., Bilash O.M., Muzyka K.M. Nanophotonic solid phase transducer for heterogeneous detection of 5,6,11,12-tetraphenyltetracene. *Функциональная база нанoeлектроники*: сб. научн. тр. X Международной научной конф. (м. Одесса, 16-21 сентября 2019 г.), Одесса, 2019. С. 126-129.
12. Muzyka K., Khaled G., Kukoba A., Bilash O., Konovalova I. and Xu G., Nanotechnological Electrochemiluminescent Transducer for Heterogeneous Detection of 5,6,11,12-tetraphenyltetracene, *2019 IEEE 39th International*

Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO): Abstract (Kyiv, Ukraine, 17 April 2019), Kyiv, 2019. pp. 526-529.

13. Muzyka K., Zholudov Y., Kukoba A., Gura V., Khaled G. and Xu G. 9,10-diphenylanthracene/Polyvinylbutyral/Glassy Carbon Based Transducer: from Spin Coater Development to Electrochemiluminescent Applications. *2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO): Abstract* (Kyiv, Ukraine, May 2020), Kyiv, 2020. pp. 552-556.

АНОТАЦІЯ

Газі Фараж Хамдан Бані Халед, Технологія виробництва електрохемілюмінесцентного сенсорного елемента для визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки. – Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків, 2020.

Дисертація присвячена розробленню нового технологічного процесу виробництва сенсорного елемента для твердофазного електрохемілюмінесцентного (ЕХЛ) визначення люмінесцентних поліциклічних вуглеводнів (ПАВ) (на прикладі 5,6,11,12-тетрафенілтетрацена та 9,10-дифенілатрацена). На відміну від відомих технологічних процесів виробництва сенсорних елементів для визначення ПАВ, розроблена технологія не потребує етапів, пов'язаних з синтезом та іммобілізацією наноматеріалів (нанотрубок, квантових точок), необхідних для посилення ЕХЛ-сигналу), а також біологічних матеріалів (антитіл, ферментів тощо) – для забезпечення селективності), і полягає у створенні супрамолекулярних структур з молекулами ПАВ на поверхні електроду, що забезпечують чутливість їх електрохемілюмінесцентного визначення. У роботі набув подальшого розвитку метод ленгмюра-блуджетт для створення наночарів з неленгмюрогенними молекулами, такими, як ПАВ, який відрізняється від відомих методів: (а) використанням апарату квантово-хімічних досліджень (з метою раціонального вибору матриці для створення фазово-однорідних систем з молекулами ПАВ); (б) визначенням та врахуванням додаткових вагомих факторів впливу на процес створення функціональних ЛБ-плівок сенсорного елемента з ПАВ.

Визначено вагомні фактори впливу на процес створення сенсорного елемента для чутливого визначення ПАВ, а саме: тип матриці; кількість перенесених на підкладку моношарів бінарних систем «ПАВ : матриця»; поверхневий тиск, за якого здійснюється перенесення моношарів на підкладку; тип перенесення моношару на підкладку; гідрофільність/гідрофобність поверхні; наявність електрохімічної передобробки електроду перед нанесенням шарів; енергія взаємодії в комплексі «ПАВ : амфіфільна речовина»; тип та концентрація речовини-співреагенту.

Ключові слова: технологія, іммобілізація, сенсорний елемент, електрохемілюмінесценція, поліциклічні ароматичні вуглеводні, гетерогенний аналіз, метод Ленгмюра-Блуджетт, селективність, чутливість.

АННОТАЦИЯ

Гази Фараж Хамдан Бани Халед, Технология производства электрохемилюминесцентного сенсорного элемента для определения полициклических ароматических углеводородов. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 – технология, оборудование и производство электронной техники. – Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков, 2021.

Диссертация посвящена разработке нового технологического процесса производства сенсорного элемента для твердофазного электрохемилюминесцентного (ЭХЛ) определения люминесцентных полициклических углеводородов (ПАУ) (на примере 5,6,11,12-тетрафенилтетрацена и 9,10-дифенилатрацена). В отличие от известных технологических процессов производства сенсорных элементов для определения ПАВ, разработанная технология не требует этапов, связанных с синтезом и иммобилизацией наноматериалов (нанотрубок, квантовых точек), необходимых для усиления ЭХЛ-сигнала), а также биологических материалов (антител, ферментов и т.п.) – для обеспечения селективности) и заключается в создании супрамолекулярных структур с молекулами ПАУ на поверхности электрода, что обеспечивает чувствительность их ЭХЛ-определения. В работе получил дальнейшее развитие метод Ленгмюра-Блоджетт для создания нанослоев с неленгмюрогенными молекулами, такими, как ПАУ, который отличается от известных методов: (а) использованием аппарата квантово-химических исследований (с целью рационального выбора матрицы для создания фазово-однородных систем с молекулами ПАУ); (б) определением и учетом дополнительных весомых факторов влияния на процесс создания функциональных ЛБ-пленок сенсорного элемента с ПАУ.

Определены весомые факторы влияния на процесс формирования сенсорного элемента для чувствительного определения ПАУ, а именно: тип матрицы; количество перенесенных на подложку монослоев бинарных систем «ПАВ: матрица»; поверхностное давление, при котором осуществляется перенос монослоев на подложку; тип переноса монослоя на подложку; гидрофильность / гидрофобность поверхности; наличие электрохимической предобработки электрода перед нанесением слоев; энергия взаимодействия в комплексе «ПАВ: амфифильных вещество»; тип и концентрация вещества-сореагента.

Ключевые слова: технология, иммобилизация, сенсорный элемент, электрохемилюминесценция, полициклические ароматические углеводороды, гетерогенный анализ, метод Ленгмюра-Блоджетт, селективность, чувствительность.

ABSTRACT

Ghazi Faraj Hamdan Bani Khaled, Production technology of an electrochemiluminescent sensor element for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons – Manuscript.

The dissertation for competition for the candidate degree of technical science on speciality 05.27.06 – technology, equipment and development of the electronic technics. – Kharkiv National University of Radioelectronics, Kharkiv, 2021.

The dissertation is devoted to the development of a new technological process of sensor element (transducer) production for solid-state electrochemiluminescent determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) (such as 5,6,11,12 – tetraphenyltetracene (TFA) and 9,10 – diphenylanthracene (DFA)).

Unlike the known technological processes of sensors production for PAH determination, the developed technology does not require stages associated with the synthesis and immobilization of nanomaterials (such as nanotubes, quantum dots) required to enhance the ECL signal), as well as biological materials (antibodies, enzymes etc.) - to ensure selectivity), and consists in creating supramolecular structures with PAHs molecules on the electrode surface, which ensures the sensitivity of their electrochemiluminescent determination.

In this work, a model of rational choice of amphiphilic matrix for the creation of phase-homogeneous systems with hydrophobic surfactants (as a component of the technological process of creating a sensory element) was developed. This model includes: (a) the procedure of molecular docking of the PAH molecule with amphiphilic molecule; (b) selection of 20 structures with the lowest total energy; (c) full optimization of selected structures; (d) calculation of the interaction energy using the DFT method (functional M06-2X) with the basic set of cc-pvdz; (e) comparison of interaction energies; (e) selecting the best matrix to create phase-homogeneous surfactant systems.

Quantum chemical studies of the interaction energy between molecules of TFA and stearic acid (StA), TFA and methyl ester of StA, as well as TFA and polymethyl methacrylate (PMMA) were performed. The spectrum of probable spatial orientations in binary solutions is determined. It is established that the interactions between TFA and StA or its methyl ether are determined primarily by dispersion interactions. The energy of interaction of TFA with ether is higher than the energy of interaction with acid. This makes it possible to predict with a high degree of probability that the methyl ester of stearic acid will be a better candidate as amphiphilic matrix for the formation of LB films with TFA, as a non-amphiphilic molecule.

Conducting experimental studies of binary systems "surfactant-matrix" at the interface of the phases "water: air", as well as on the electrode surface, made it possible to determine important factors influencing the process of creating a sensory element with surfactant molecules. Since the spectrum and quantum yield of luminescence are very sensitive to the nature of intermolecular interactions, in this work luminescent studies are used to study the factors influencing the technology of manufacturing sensory ECL element, in particular, the type of matrix for incorporation of surfactant molecules, the number of monolayers element in double-distilled water, the value of the surface pressure of the monolayer.

Evaluation of ECL properties of the sensor element depending on the type of monolayer transfer and the state of the ITO electrode surface was performed by analyzing the obtained histogram of the ECL intensity dependence on the sensor element with and without anodic pretreatment (AP). It is shown that the highest ECL intensity is characteristic of the sensor element with "2Y" -type structures, lower for "3YX" and lowest for "1Z" -modification.

It was found that the presence of electrochemical pre-treatment of the electrode (anodic oxidation) is an important factor influencing (technological parameter) on the technology of creating an ECL-sensor element with high sensitivity. The coefficient of influence of the presence of anodic oxidation on the ECL sensor element depending on the type of LB structures decreased in the following sequence: 1Z > 3YX > 2Y. These data correlate with data on the reduction of the relative transmission of the ITO sample after electrolysis.

On the example of ECL solid-state determination of TFA and DFA, it was shown that the selection of a co-reagent that meets the thermodynamic requirements for generating excited surfactant states with subsequent ECL emission in the visible part of the electromagnetic spectrum, it became possible to selectively determine TFA and DFA. Further rational choice of the co-reagent (e.g. persulfate, oxalate, dibutylaminoethanol, etc.) will allow to expand the range of compounds suitable for selective detection, using a sensor element.

The study of ECL intensity of sensory elements, depending on various physicochemical factors in the process of their manufacture, made it possible to identify important factors influencing the technology of creating sensory elements that will have the greatest analytical effect (analytical signal intensity).

These include: matrix type; the number of transferred to the substrate monolayers of binary systems "surfactant: matrix"; surface pressure at which the transfer of monolayers to the substrate; the type of transfer of the monolayer to the substrate; hydrophilicity / hydrophobicity of the surface before applying LB layers; the presence of electrochemical treatment of the electrode (anodic oxidation) before applying the layers; interaction energy in the complex "surfactant: amphiphilic substance"; type and concentration of co-reagent.

Key words: technology, immobilization, transducer, electrochemiluminescence, polycyclic aromatic hydrocarbons, heterogeneous analysis, Langmuir-Blodgett method, selectivity, sensitivity.