

Rusnanotech'09

10

Сенсорные  
наноматериалы

## Секционные доклады

### ОПТОЭЛЕКТРОННАЯ СЕНСОРНАЯ СИСТЕМА, ОСНОВАННАЯ НА ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ПЛАСТИКОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

Г.Ф.М. Шу, М.М. Кетце, П.А. Ренсинг, Г.Т. ван Хек, М. де Кок, Ф.П. Виеринга,  
Э. Смитс

Holst Centre / TNO, High Tech Campus 42, PO Box 8550, 5605 KN Eindhoven, The Netherlands

Во многих случаях практического применения идеальное сенсорное устройство должно было бы быть легким, тонким и гибким. Указанные свойства обычно приписываются тонкопленочным оптоэлектронным устройствам, что предполагает их перспективное использование в качестве сенсорных устройств. Сочетания устройств, например, пластиковые светодиоды (OLED), органические полевые транзисторы (OFET), пластиковые фотодиоды (OPD), пригодны для разработки новых сенсоров. Кроме того, вопрос цены далеко не последний, поэтому недорогие (высококачественные) доступные сенсоры представляют собой подходящий вариант. Исходя из вышесказанного, мы поставили задачу развития оптической сенсорной платформы с базовыми элементами на основе пластиковых светодиодов, пластиковых фотодиодов и пластиковых схемных модулей. Технология производства таких модулей должна быть совместима с массовым производством на основе печати компонентов и перемещения с катушки на катушку.

В нашем докладе будут представлены первые результаты по электрическим сенсорам, выполненным на основе тонкопленочных транзисторов.

Кроме того, мы покажем, что пластиковые светодиоды и фотодиоды могут использоваться в широком диапазоне оптических сенсоров. Печатная технология позволяет осуществить дешевое производство рассматриваемых устройств. Модульное утолщение этих и дополнительных компонентов, например, пластиковых и/или тонкокристаллических кремниевых матриц, позволит получить практически двумерную структуру для широкого разнообразия элементов. В качестве примера мы рассмотрим конструкцию и технологию производства модулей для импульсного оксиметра и интегрирования в беспроводные схемы с низкой степенью интеграции.

### СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КАЛИКСАРЕНОВ

И.С. Антипин

Казанский государственный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова

А.И. Коновалов

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань

Разработаны твердоконтактные потенциометрические сенсоры на основе тиакаликсареновых рецепторов. Для генерирования сигнала использованы электрополимеризованные материалы — полианилин и полифенотиазины. Их окислительно-восстановительные превращения связаны с одновременным переносом электронов и ионов, поэтому процессы комплексообразования приводят к изменению потенциала сенсора. Включение в состав заместителей тиакаликсаренов заместителей, содержащих ионофорные группы, позволяет получать селективных отклик сенсоров на ионы серебра и железа в присутствии 1000-кратных избытков других неорганических ионов. Например, тиакаликсарены с морфолидными и гид-

разидными фрагментами позволяют определять наномолярные концентрации ионов серебра без предварительного концентрирования пробы. Следует также отметить, что в отличие от традиционных сенсоров введение в состав чувствительного слоя тиакаликсареновых рецепторов подавляет рН-чувствительность сигнала полимерного слоя — недостаток, присутствующий полианилину и мешающий его использованию в химическом анализе. Разработанные технологии позволяют получать также нанокластеры комплексов тиакаликсареновых рецепторов с высоко- и низкомолекулярными «гостями». Такие структуры отличаются повышенной проницаемостью перенос заряда и более быстрым откликом по сравнению с традиционным капельным нанесением ионофора. Явления самосборки позволили также получать комплексы замещенных тиакаликсаренов с ДНК, а также фиксировать такие процессы на поверхности преобразователя сигнала. В результате появляется возможность устанавливать присутствие микрограммовых количеств нуклеиновых кислот в присутствии других органических компонентов. Важно отметить, что процессы формирования электрополимеризованных слоев и нанесения на них супрамолекулярных рецепторов и их комплексов не имеют ограничения по размеру и геометрии преобразователя сигнала. В частности, они совместимы с технологией трафаретной печати, применяемой, например, в шелкографии. Это позволяет производить достаточно большие партии одноразовых сенсоров, отличающихся высокой воспроизводимостью аналитических характеристик. В частности, себестоимость упомянутых твердоконтактных сенсоров с полианилином и тиакаликсареновыми рецепторами при этом может составить порядка 5 рублей. Для сравнения, классический ионоселективный электрод импортного производства стоит около 30—50 Евро.

Помимо определения индивидуальных соединений, потенциометрические сенсоры позволяют решать задачи дискриминации различных объектов сложного состава, содержащих биологически активные вещества. Изменение сигнала сенсора достигается за счет взаимодействия компонентов поверхностного слоя с комплексообразователями, а также изменения окислительно-восстановительного потенциала подложки — полианилина. Например, таким образом можно проводить различение различных сортов чая и фруктовых соков. На примере выборки пакетных соков российского производства и импортного зеленого чая показано, что вероятность правильного прогноза сорта составляет порядка 95—100%. Процедура измерения включала тестирование сенсоров на обучающей выборке, с известными фирмами-производителями, и последующее измерение сигнала разбавленных соков и экстрактов чая с установлением принадлежности образцов эталонным образцам с помощью методов хеометрики — линейного дискриминантного анализа и метода главных компонент. Также показана возможность классификации отечественных сортов водки, растительных бальзамов, крепких спиртных напитков — виски и коньяка. При периодическом контроле качества разделения на контрольной выборке такие измерения не требуют большого времени и достаточно дешевы.

Наблюдающийся в последние годы повышенный интерес к люминесцентным наночастицам обусловлен их широким использованием в биохимическом анализе, медицине и нанофотонике. Для получения люминесцентных наночастиц наиболее широко используются два подхода. Первый основан на ковалентном введении люминофорных групп на поверхность наночастиц, второй — на введении люминофоров внутрь наночастиц. Второй подход предпочтительнее, поскольку не препятствует дальнейшей модификации поверхности наночастиц так называемыми «якорными» группами, необходимыми при создании биомаркеров. Поэтому мы использовали второй подход при создании силикатных наночастиц, эффективные и устойчивые во времени люминесцентные свойства которых обусловлены допированными в них Ln(III) комплексами с п-сульфонатотиакаликс[4]ареном. (TCAS) Эффективная люминесценция наночастиц обусловлена люминесценцией ионов Tb и Yb (III), связанных с лигандом-TCAS, который в свою очередь является эффективной антенной для эмиссии иона тербия. Покрытые силикатной оболочкой люминесцентные комплексы Ln(III)-TCAS обладают заметно большей устойчивостью, чем аналогичные комплексы в водном растворе. Легкость модификации силикатной поверхности наночастиц различными якорными группами и их интенсивная и устойчивая во времени люминесценция создает предпосылки их успешного использования в качестве биомаркеров.

## БИОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ

**В.В. Власов**

Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, Россия,  
г. Новосибирск

**Д.В. Пышный**

Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, Россия, г. Новосибирск

Среди молекулярных инструментов, сфера применений которых чрезвычайно широка и продолжает стремительно расти, синтетические фрагменты нуклеиновых кислот — олигонуклеотиды — в настоящее время являются наиболее удобными и универсальными бионанообъектами.

Практическая ценность олигонуклеотидов во многом определяется тем, что к настоящему времени разработаны как высокоэффективные методы синтеза ДНК и РНК, так и способы получения их разнообразных производных, обладающих заданной функциональностью. Технология получения олигонуклеотидов полностью автоматизирована. Современные ДНК/РНК-синтезаторы позволяют получать до сотни различных олигонуклеотидных фрагментов в день. В ближайшей перспективе планируется создание еще более производительных, биочиповых синтезаторов, способных производить сотни олигомеров в течение одного технологического цикла. Химическая платформа олигонуклеотидного синтеза в достаточной степени универсальна и позволяет получать производные, несущие группировки, определяющие широкий спектр функциональностей бионаноконструкций, создаваемых на основе нуклеиновых кислот.

Одним из основополагающих свойств олигонуклеотидов является их способность распознавать комплементарные последовательности нуклеиновых кислот. Более универсального инструментария — молекулярных зондов — для идентификации биологических объектов не существует. Современные зонды на основе нуклеиновых кислот в полной мере являются бионанотехнологическим продуктом. Все свойства этих создаваемых нанообъектов контролируются, часть из них строго прогнозируется. Само строение и функциональность олигонуклеотидных конструкций могут быть определены заранее, на основании имеющихся фундаментальных представлений об особенностях комплексообразования олигомеров с нуклеиновыми кислотами и требований, определяемых способом визуализации специфических взаимодействий зондов с анализируемой НК-мишенью и установления копийности последней в биологическом образце.

Кроме свойственной природе олигонуклеотидов функции специфического связывания комплементарных НК-последовательностей, синтетические производные НК-олигомеров стали использоваться при разработке биосенсоров в качестве:

- генераторов детектируемого аналитического сигнала при проведении ДНК-диагностических тестов на основе ПЦР, обеспечивающих контроль за эффективностью реакции в режиме реального времени;
- «аптамеров», обеспечивающих захват и/или генерацию регистрируемого сигнала при наличии специфической молекулы-мишени (белковый фактор, низкомолекулярные лиганды, например, наркотические препараты и т.д.) в анализируемом препарате и др.

В Институте химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН проводятся систематические исследования, направленные на разработку высокоспецифичных систем гибридного анализа нуклеиновых кислот. Разработаны протоколы конструирования составных олигонуклеотидных зондов (тандемных и мостиковых), обеспечивающих высокую надежность выявления точечных мутаций в ДНК при проведении параллельного гибридного анализа, в том числе с участием ДНК-зависимых ферментов (ДНК-лигазы, ДНК-полимеразы). Показано, что использование составных олигонуклеотидных конструкций, зондов с возмущениями, в качестве сенсорных элементов биочипов повышает достоверность анализа одонуклеотидных полиморфизмов, например, в составе вирусных геномов (ВИЧ-1, ВГС и др.).

Другим перспективным направлением деятельности Института является разработка новых типов нанозондов для методов анализа ДНК, основанных на технике «ПЦР в реальном времени» («Real time PCR»). Среди разновидностей метода, подход, основанный на использовании *TaqMan*-зондов, является наиболее перспективным. Подход базируется на использовании 5'-экзонуклеазной активности ДНК-полимера-

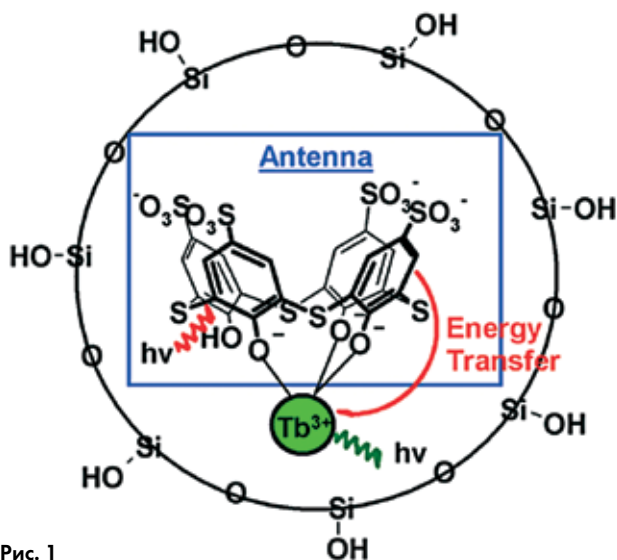


Рис. 1

зы. С целью повышения селективности ПЦР-анализа ДНК было предложено использовать в качестве *TaqMan*-зондов конъюгаты коротких олигодезоксирибонуклеотидов с малобороздочными лигандами — синтетическими молекулами, прочно связывающимися с двойной спиралью ДНК. Наличие всего одной нуклеотидной замены в области встраивания лиганда в дуплексную структуру приводит к резкой дестабилизации комплекса зонд/ДНК, что обеспечивает существенное возрастание селективности регистрируемого сигнала и позволяет однозначно различить, например, генетический материал вируса гепатита С, соответствующий субтипам 1a и 1b.

Другой тип разработанных в Институте биосенсоров на основе олигонуклеотидных производных это конъюгаты, несущие бис-пиренильные остатки. Спектральные характеристики флуоресценции этих конструкций зависят от локальной конформации НК-мишени вблизи сайта связывания нанозонда и оказываются чувствительными даже к наличию несовершенных пар оснований в составе формируемых дуплексных структур. Такие особенности позволяют создавать агенты, способные, например, в режиме реального времени, анализировать состояние специфической НК-мишени, в том числе и внутри клеток.

Развитие технологий манипулирования с комбинаторными библиотеками синтетических фрагментов НК привели к появлению совершенно новых возможностей по созданию искусственных РНК- и ДНК-нанозондов — аптамеров. В Институте проводятся разработки как новых методов селекции аптамеров, так и поиск потенциальных терапевтических препаратов и/или молекулярных зондов для лечения и диагностики социально-значимых заболеваний.

Совместно с Институтом физики полупроводников СО РАН и рядом других учреждений ННЦ СО РАН, ИХБФМ активно работает над разработкой новых типов биосенсорных устройств на основе олигонуклеотидов, проводится в ИХБФМ. В качестве перспективного материала для разрабатываемого биосенсора проточного типа предложено использовать объемные твердотельные носители на основе микро- и наноканальных кремниевых матриц (Si-MKM). Данный материал, изготавливаемый в ИФП СО РАН, представляет собой пластину, содержащую регулярную матрицу сквозных каналов нанолитрового объема. При использовании этого мембраноподобного материала удастся в значительной степени увеличить эффективную площадь поверхности носителя, пригодную для иммобилизации зондов и доступную для взаимодействия с компонентами анализируемых растворов. Пластины Si-MKM являясь светопрозрачным материалом в широком диапазоне длин волн (УФ-Вид-ИК), что значительно расширяет возможности для надежной детекции и идентификации биомаркеров. Кроме того, в сочетании с использованием нано- и субмикронных частиц данный материал позволяет реализовать новый принцип регистрации специфических взаимодействий, основанный на «запирании» светового потока в результате формирования комплексов на внутренних стенках каналов Si-MKM. В настоящее время это направление находится на этапе систематической проработки.

Таким образом, направление, связанное с развитием бионанотехнологии является одним из приоритетных в деятельности Института химической биологии и фундаментальной медицины. Оно активно поддерживается РАН и Сибирским Отделением РАН в рамках специализированных Программ Президиума РАН и междисциплинарных интеграционных проектов, соответственно. Именно тесное сотрудничество с научно-исследовательскими организациями различного профиля является принципиально важным для успешного развития биологического сектора нанонауки и ее практической реализации в части бионанотехнологий.

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПОЗИТОВ «НАНОКРИСТАЛЛ CdSe/ZnS — ОРГАНИЧЕСКИЙ ЛИГАНД»: МЕХАНИЗМЫ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ПРИМЕНЕНИЯ В НАНОСЕНСОРИКЕ

Э.И. Зенькевич

Белорусский национальный технический университет, Беларусь, г. Минск

К. Фон Борцисковски

Институт физики, Технический университет Хемница, Германия, Хемниц

Нанотехнология — это совокупность процессов по созданию и изучению устройств на атомарном или молекулярном уровне с размерами  $\leq 100$  нм, свойства которых существенно отличаются от таковых для более крупных структур. Принципиальной особенностью наноматериалов является специфическая зависимость их характеристик от размеров [1].

В последнее десятилетие одним из быстро развивающихся и наиболее привлекательных направлений нанотехнологии является использование полупроводниковых нанокристаллов (НК), а также гибридных нанокомпозитов, состоящих из НК и органических функциональных лигандов, перспективных для использования в наноэлектронике, нанопотонике, сенсорике и доставке лекарств [2–6]. На практике наиболее используемый метод формирования нанокомпозитов «НК-органический лиганд» основан на принципах самосборки «снизу-вверх» за счет нековалентных взаимодействий, при которых требуемая структура программируется как по строению, так и по функциональным характеристикам взаимодействующих компонент. При этом актуальным является детальное выяснение механизмов интерфейсных явлений в таких материалах [7]. Уникальные физико-химические свойства полупроводниковых НК (оптическая подстройка, сильное свечение, высокая фотостабильность и варьируемая поверхностная пассивация [2]) в сочетании с высоким отношением сигнал/шум делают эти системы перспективными в особенности для сенсорики. Однако до настоящего времени остается не ясным ряд вопросов, связанных с выяснением основных механизмов фотофизических процессов, в особенности фотолюминесцентного отклика, связанных с уникальными интерфейсными свойствами нанокомпозитов «НК-органический лиганд».

В докладе анализируется современное состояние в исследованиях процессов релаксации возбуждения в нанокомпозитах «НК-органический лиганд», а также представлен обзор их возможных применений в наносенсорике. Поверхностная пассивация стабилизированных триоктилфосфин оксидом нанокристаллов CdSe/ZnS (диаметр ядра  $d_{\text{CdSe}} = 2,1 \div 5,2$  нм, 2 монослоя ZnS) молекулами тетрамеэпиридилзамещенных порфиринов,  $\text{H}_2\text{P}(\text{Pyr})_4$ , в растворителях низкой полярности при комнатной температуре была реализована по принципу самосборки за счет двухточечного координационного взаимодействия атомов Zn монослоя с азотами мезопиридилных колец порфиринов [8] (рис. 1). Как правило, формирование наноансамблей за счет присоединяемых порфириновых лигандов на поверхности монослоя ZnS проявляется в тушении фотолюминесценции (ФЛ) НК (уменьшение интенсивности ФЛ, появление и рост дополнительных короткоживущих компонент  $\sim 7$  нс and  $\sim 700$  пс в неэкспоненциальном затухании [8–10]). В большинстве случаев это тушение обычно связывается частично с резонансным переносом энергии возбуждения ферстеровского типа (ФРПЭ) НК  $\rightarrow$  краситель [4, 8, 11] либо с фотоиндуцированным переносом заряда (ПЗ) [12, 13], однако лишь в нескольких работах представлены количественных доказательства протекания этих процессов. Для нанокомпозитов «НК-порфирин», мы строго обосновали, что сенсбилизация флуоресценции  $\text{H}_2\text{P}(\text{Pyr})_4$  не превышает  $\leq 10\%$ , т.е. вклад (ФРПЭ) НК  $\rightarrow$  порфирин в тушение ФЛ НК незначителен. Кроме того, независимость эффективности тушения ФЛ НК от окислительно-восстановительных свойств порфириновых лигандов и отсутствие тушения флуоресценции порфиринов в составе нанокомпозитов указывают на отсутствие обычных ПЗ процессов маркусовского типа с участием молекулярных орбиталей порфиринового макроцикла [14].

Недавно мы показали, что третий механизм, принципиально отличный от ФРПЭ и ПЗ, может вызвать тушение ФЛ НК присоединяемыми молекулами типа порфиринов или бисдиимидов [9]. В докладе представлены экспериментальные и теоретические доказательства процессов такого типа (не рассматриваемые в большинстве работ по этой тематике). Как видно из рис. 2, при одном и том же молярном отношении  $x$  тушение ФЛ сильнее для малых НК.

Было обнаружено [9], что для НК for CdSe/ZnS с двумя монослоями ZnS значения  $k_q$  values существенно уменьшаются при возрастании диаметра ядра:  $k_q = (0,041 \pm 0,016)$  нс $^{-1}$  for  $d_{\text{CdSe}} = 2,1$  нм до  $k_q = (0,0015 \pm 0,0009)$  нс $^{-1}$  для  $d_{\text{CdSe}} = 5,2$  нм. С физико-химической точки зрения, при взаимодействии молекулы of  $\text{H}_2\text{P}(\text{m-Pyr})_4$  с поверхностью НК волновая функция электрона  $\psi_a$  может быть локально возмущена (за счет индуктивных и/или мезомерных эффектов), что приводит к форми-

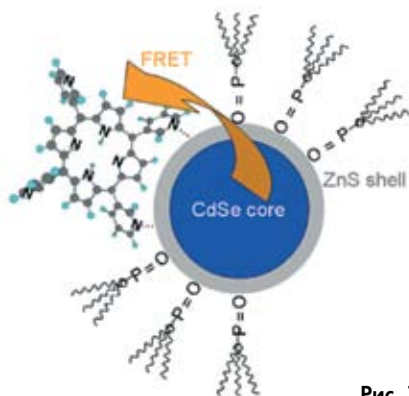


Рис. 1



рованию поверхностных локальных ловушечных состояний в интерфейсном слое НК. Соответственно, при делокализации электрона возбужденной электроно-дырочной пары за пределы ядра и оболочки ZnS (квантово-размерный эффект) и конечного значения энергии барьера  $E_{\text{ZnS}}$  электрон туннелирует на поверхность НК (и в окружение). Из-за наличия неподеленной пары электронов атомов азота двух соседних пиридильных колец («якорных» групп) электрон пары частично локализуется в районе контактного сайта, при этом вероятность нахождения электрона в этом месте описывается квадратом радиальной волновой функции  $\psi_a^2(r)$  1s-электрона ( $1S_{3/2}-1S_e$ ) (рис. 3).

Волновая функция электрона  $\psi_a$  в сферическом нанокристалле CdSe/ZnS находилась из решения уравнения Шредингера

$$\left( \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left( \frac{1}{m_a^*(r)} + V_a(r) \right) \right) \psi_a = E_a \psi_a,$$

Численное решение было получено с учетом условия неразрывности и потока вероятности для волновой функции электрона на границе между ядром CdSe ( $i = 1$ ), оболочкой ZnS ( $i, j = 2$ ) и внешним окружением ( $j = 2$ ), соответственно:

$$\psi_i(r_{ji}) = \psi_j(r_{ji}) \text{ и } \frac{1}{m_i^*} \frac{d}{dr} \psi_i(r) \Big|_{r=r_{ji}} = \frac{1}{m_j^*} \frac{d}{dr} \psi_j(r) \Big|_{r=r_{ji}}.$$

Сравнение вероятностей тушения  $k_q$  (точки с экспериментальными погрешностями, рис. 4, левая ось) и рассчитанных значений плотности вероятности  $\psi_a^2(r)$  (линии, рис. 4, правая ось) показывает хорошую корреляцию. Таким образом, зависимость тушения ФЛ НК молекулами порфирина от размера ядра CdSe в наноккомпозитах с близко взаимодействующими органической и неорганической компонентами можно связать с процессами туннелирования делокализованного электрона возбужденной электроно-дырочной пары с последующей локализацией на формируемых поверхностных локальных ловушках.

Следует также отметить, что как при измерениях на ансамбле наноккомпозитов, так и на уровне одиночных частиц эффективность тушения ФЛ НК существенно зависит от типа присоединяемых органических молекул и от свойств интерфейсного слоя, причем наблюдаемое тушение ФЛ не обусловлено процессами ФРПЭ [10]. Природа этого тушения подобна фотоиндуцированному самозахвату зарядов, ведущему к фотоиндуцированному мерцанию «blinking» ФЛ одиночных НК. Полученные результаты показывают, что одиночные органические молекулы с функциональными «якорными» группами (порфирины или бисдиимиды, в нашем случае) могут рассматриваться как специфические зонды для исследования сложных физико-химических интерфейсных явлений в полупроводниковых НК.

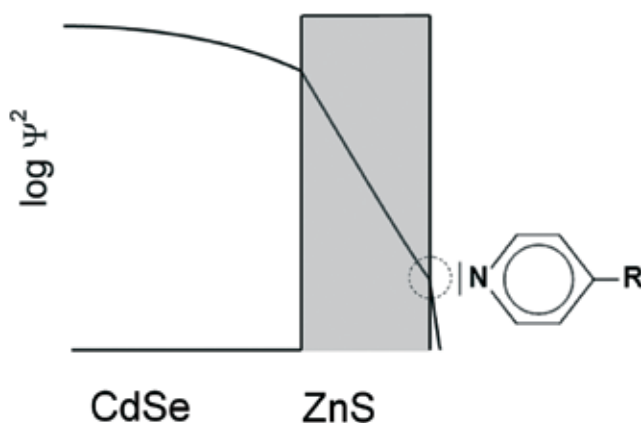


Рис. 3

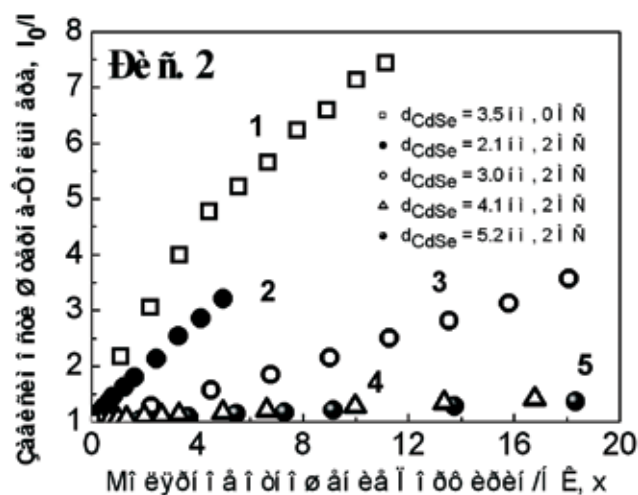


Рис. 2. Зависимости  $\frac{I_0}{I} = 1 + \int_0^\infty K(x) \cdot dx$  Штерна-Фольмера для

нанокристаллов CdSe и CdSe/ZnS различных размеров от молярного отношения  $x = [\text{H}_2\text{P}(\text{m-Pyr})_4]/[\text{HK}]$  при титровании молекулами  $\text{H}_2\text{P}(\text{m-Pyr})_4$ . Параметр  $K(x) = \langle \text{KSV}(x) \rangle$  находился как первая производная экспериментальных зависимостей  $I_0/I$ . Вероятности тушения рассчитывались как  $k_q = K(x)/\tau_0$ , где  $\tau_0$  — среднее собственное неэкспоненциальное время жизни ФЛ НК каждого размера (толуол, 295 K)

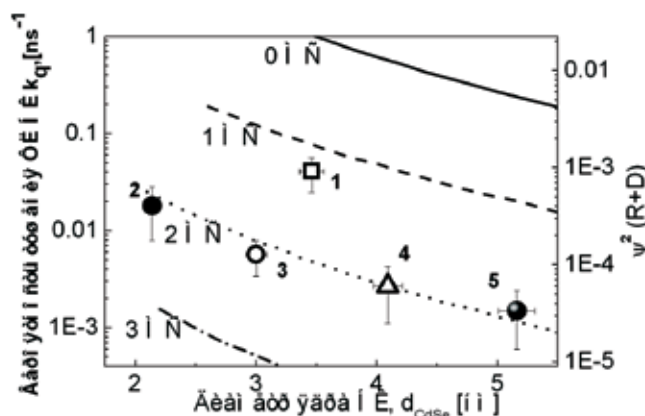


Рис. 4

Наконец в докладе будут обсуждены некоторые аспекты сенсорных явлений (избирательное конкурентное встраивание, флуоресцентная сенсорика на явлении ФРПЭ, клеточная визуализация/маркировка *in vivo*, количественный анализ *in vitro* и т.д.) для некоторых типов наносенсоров на основе полупроводниковых НК CdSe. В таких структурах НК действует как наноплатформа для присоединения нескольких активных центров или других биомолекул, формируя мультифункциональный гибрид для сенсорных технологий. Однако, несмотря на достигнутый прогресс в этой области, необходимы дальнейшие исследования для перспективных применений, направленные на: 1) разработку воспроизводимой и надежной функционализации поверхности НК; 2) развитие техники подвижной и селективной биоконъюгации; 3) выяснение сложных механизмов релаксационной динамики, особенно при использовании фотолюминесцентного отклика НК в сенсорных материалах.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что формирование самособирающихся функциональных органо-неорганических наноструктур с векторными релаксационными процессами является перспективным направлением в нанотехнологии (включая сенсорiku).

Работа поддержана Международным грантом Фольксвагена № I/79 435 и ГКПНИ Беларуси (задание «Нанотех-6.18», БНТУ).

### Литература

1. Mamalis A.G. // J. of Materials Processing Technology. 2007. 281. P. 52.
2. Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots (Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications) Edited by Rogach A.L. Wien: Springer-Verlag. 2008. P. 280.
3. Xu M., Wenger S., Bala H., Shi D., Li R., Zhou Y., Zakeeruddin S.M., Graetzel M., Wang P. // J. Phys. Chem. C. 113. 2009. P. 2966.
4. Clapp A.R., Medintz I.L., Mattoussi H. // Chem. Phys. Chem. 2006. 7. P. 47.
5. De M., Ghosh P.S., Rotello V.M. // Advanced Materials. 2008. 20. 1.
6. Graham-Rowe D. // Nature Photonics. 2009. 3. P. 305.
7. W. Cai, X. Chen. Small. (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA) 3 (2007) 1840.
8. Zenkevich E., Shulga A., Cichos F., Petrov E., Blaudeck T., von Borczyskowski C. // J. Phys. Chem. B. 2005. 109. P. 8679.
9. Blaudeck T., Zenkevich E., Cichos F., von Borczyskowski C. // J. Phys. Chem. C. 2008. 112. P. 20251.
10. Kowerko D., Blaudeck T., Zenkevich E., Wuerthner F., von Borczyskowski C. Book of Abstracts of International Conference «Light-Harvesting Processes», Kloster-Banz, Germany. 2009. P. 189.
11. Lu H., Schoeps O., Wogoon U., Niemeyer C.M. // J. Am. Chem. Soc. 130. 2008. P. 4815.
12. Schmelz O., Mews A., Basche T., Herrmann A., Muellen K. // Langmuir. 17. 2001. P. 2861.
13. Boulesbaa A., Issac A., Stockwell D. et. al. // J. Amer. Chem. Soc. 129. 2007. P. 15132.
14. Зенькевич Э.И., Сазун Е.И., Яровой А.А., Шулга А.М., Кнюкшито В.Н., Ступак А.П., фон Борцисковски К. Оптика и спектроскопия 103. 2007. 998.



## СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ АНАЛОГОВ

А.Ю. Цивадзе

Учреждение Российской академии наук

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Макроциклические соединения играют определяющую роль в химических процессах, проходящих в окружающем нас природе, в жизнедеятельности живых систем. Ключевую роль при осуществлении фотосинтеза молекулами хлорофилла играет образование супрамолекулярных ансамблей. Упорядоченная структура фотоцентра способствует проведению мультитадийного переноса заряда в процессе фотосинтеза.

Такую же ключевую роль играет супрамолекулярные взаимодействия в процессах транспорта кислорода с помощью гемоглобина. Конформационные изменения, вызванные связыванием первой молекулы кислорода увеличивает константу связывания кислорода с центральным атомом, наблюдается положительное аллостерическое связывание и нелинейный кооперативный эффект, что не характерно, например, для миоглобина. Поэтому гемоглобин осуществляет весьма эффективно транспорт кислорода и следовательно дыхательный процесс, а миоглобин нет. То же самое можно сказать о витамине  $B_{12}$  и о макроциклических полиамидах.

В настоящее время синтезированы многочисленные аналоги указанных природных макроциклических соединений, которые нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Например, синтезированы многочисленные порфирины и их производные фталоцианины, порфиразины и другие соединения класса тетрапирролов. Также синтезированы синтетические аналоги макроциклических полиамидов-антибиотиков, известные как краун-эфиры, которые также нашли широкое практическое применение.

Более того, удалось объединить эти два типа макроциклических соединений в одну молекулу — краунзамещенного фталоцианина или краунзамещенного порфирина, которые открыли совершенно новые возможности дизайна упорядоченных супрамолекулярных систем и архитектурных композиций, благодаря их способности к катион индуцированной само сборке и самоорганизаций супрамолекулярных ансамблей путем образования гетероядерных комплексов за счет связывания катионов щелочных металлов с краунфрагментами и связывания переходных металлов с тетрапиррольным фрагментами и образования  $\pi - \pi$  стэкингов. В результате образуются наноразмерные упорядоченные архитектурные ансамбли, состоящие из нескольких десятков гетероядерных макроциклических комплексов, расположенных в стопки друг над другом. При этом центральный порфириновый канал, это канал электронной проводимости, а периферийные каналы на основе краун-эфиров — это каналы ионной проводимости. Поскольку эти мономолекулярные ансамбли объединены слабыми межмолекулярными связями в устойчивые системы — стопки, они дают быстрые, чувствительные отклики на слабые энергетические, электрические или световые воздействия, которые легко регистрируются и управляются. Кроме того краун-эфиры отличаются исключительными селективными свойствами по отношению к ионам щелочных и переходных металлов, а также к различным анионам и нейтральным молекулам. Следовательно, на этой основе можно создавать самые различные и весьма эффективные новые сенсорные наноматериалы и устройства.

Синтез краунзамещенных фталоцианинов обычно проводят методом темплатного синтеза с использованием динитрида бензо-15-краун-5 в качестве исходного соединения по представленной схеме. Недостатками этого метода синтеза являются: низкий выход конечного продукта, необходимость применения сложных методов очистки, температурные и временные условия синтеза, невозможность получения комплексов различных металлов желаемого состава и др. Для решения этих вопросов нами были разработаны более эффективные методы синтеза, позволяющие устранить эти препятствия. Например, для синтеза двух- и трехпалубных комплексов разработан прямой метод синтеза с применением сильного основания в качестве депротонирующего реагента — диазбициклоундецена. Таким методом нам удалось получить как монофталоцианинаты, так и двухпалубные и трехпалубные комплексы практически всех редкоземельных элементов с высокими выходами. Однако для синтеза мономерного комплекса рутения нам пришлось применить несколько иной способ синтеза.

Нами был обнаружен оптический эффект натрий-калиевой селективности комплексов кобальта и рутения с тетракраунфталоцианином, позволяющий определять ультрамалые концентрации ионов натрия в присутствии избытка калия и наоборот в биологических жидкостях. Показано, что указанная необычная селективность достигается образованием различных супрамолекулярных архитектурных ансамблей: агрегатов типа кирпичной кладки в случае ионов натрия и кофациальных димеров в случае ионов калия. На этой основе можно создавать ион-селективные оптоды и реагенты.

Электрохимические исследования двухпалубных и трехпалубных тетракраунфталоцианинатов редкоземельных элементов показали, что для их растворов характерны многочисленные окислительно-восстановительные переходы в довольно узком интервале потенциалов. Тонкие пленки Лэнгмюра-Блоджетт этих комплексов проявляют практически аналогичные электрохимические свойства. Во всех случаях наблюдаемые обратимые окислительно-восстановительные преобразования вызваны внутрилигандными превращениями за исключением двухпалубного комплекса церия. В случае комплекса церия наблюдается дополнительный редокс-переход, обусловленный изменением валентного состояния ионов церия. Методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопических исследований было показано, что ионы церия в этом соединении находятся в четырехвалент-

ном состоянии. Следовательно под воздействием слабого электрического поля на пленки с комплексом церия происходит обратимый переход ионов церия из четырехвалентного состояния в трехвалентное состояние и наоборот. Это приводит к сильному изменению его размера и следовательно к изменению расстояния между лигандами в наноразмерных супрамолекулярных ансамблях пленки. Найденный эффект может быть использован для создания наноустройств, способных выполнять механическую работу аналогично работы мышц (искусственный мускул). Кроме того, на основе этих комплексов можно создавать разнообразные молекулярные переключатели, сенсорные и оптоэлектронные устройства высокой эффективности.

Было показано также, что краунпорфирилаты палладия и платины обладают эффективными электролюминесцентными свойствами. Были получены полимерные композиты на их основе и исследованы их фотофотовольтаические свойства. Высокий квантовый выход (20%), найденный для этих систем с комплексом палладия указывает на перспективность этих материалов, как компонентов фотовольтаических устройств. Высокочувствительные селективные отклики на электролюминесцентные характеристики этого класса веществ на различные примеси позволяют разрабатывать эффективные сенсоры для медицинских целей.

Таким образом, разработана стратегия поиска перспективных наноматериалов для различных областей науки и техники начиная от разработки и усовершенствования методов синтеза новых классов соединений, установления особенностей строения и основных физико-химических свойств, выявления наиболее эффективных и полезных для практики технико-экономических характеристик до создания перспективных сенсорных наноматериалов для современной науки и техники.

### Литература

1. Цивадзе А.Ю. // Успехи химии. 2004. 73. № 1. С. 6—26.
2. Цивадзе А.Ю, Ионова Г.В., Михалко В.К. // Успехи химии. 2007. 76. С. 237.
3. Gorbunova Yu, Lapkina L., Tsivadze A. et al. // J. of Coord.Chem. 2003. 56. С. 1223—1232.
4. I.Beletskaya, V.Tyurin, A.Tsivadze et al. // Chem. Rev. 2009. 109. С. 1659—1713.

## БИОЛОГИЧЕСКИЕ МИКРОЧИПЫ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ

Д.А. Грядунов, В.М. Михайлович, Т.В. Наседкина, А.Ю. Рубина,  
 А.В. Чудинов, **А.С. Заседателев**

Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН г. Москва

Разработана, запатентована и внедрена в медицинскую практику нанотехнология гелевых биочипов, которая позволяет проводить экспресс-диагностику социально значимых инфекционных, онкологических, сердечно-сосудистых и наследственных заболеваний. Организовано опытное производство, позволяющее изготавливать не менее 1000 биочипов в день. Разработаны и зарегистрированы в Росздравнадзоре анализатор биочипов, а также тест-системы на основе биочипов, которые позволяют идентифицировать и анализировать:

- чувствительность микобактерий туберкулеза к лекарственным препаратам первого (рифампин и изониазид) и второго (фторхинолоны) ряда;
- хромосомные транслокации, определяющие 13 типов лейкозов;
- генетическую предрасположенность к определенным онкологическим, сердечно-сосудистым и наследственным заболеваниям, индивидуальную переносимость некоторых типов лекарственной терапии;
- вирусы простого герпеса, ветряной оспы, гепатитов В и С, в т.ч. генотипировать вирус гепатита С (36 подтипов);
- вирус гриппа А (30 подтипов), включая птичий грипп H5N1 и свиной грипп H1N1;
- генетические маркеры личности для применения в криминалистике (24 маркера, определяющие более 30000 вариантов генома человека);
- белковые маркеры онкозаболеваний;

Разрабатывается автоматизированное устройство на основе сменных модулей для выделения микроколичеств нуклеиновых кислот из биологических образцов. Приоритет технологии биочипов, созданной в ИМБ РАН, защищен 60 отечественными и международными патентами и патентными заявками.

Более подробную информацию о разработках и клиническом применении биочипов можно найти на нашем сайте [www.biochip.ru](http://www.biochip.ru) и в последних обзорах:

## Литература

1. Mikhailovich V.M., Gryadunov D.A., Kolchinsky A.A., Makarov A.A. and Zasedatelev A.S. «DNA microarrays in the clinic: infectious diseases». 2008. BioEssays. V. 30. P. 673–682.
2. Rubina A.Yu., Kolchinsky A.A., Makarov A.A., Zasedatelev A.S. «Why 3-D? Gel-based microarrays in proteomics». 2008. Proteomics. V. 8. P. 817–831.
3. Nasedkina T.V., Guseva N.A., Gra O.A., Mityaeva O.N., Chudinov A.V., Zasedatelev A.S. Diagnostic microarrays in hematologic oncology: applications of high- and low-density arrays. Mol Diagn Ther. 2009. V. 13(2). P. 91–102.

## АГРЕГАЦИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЗВЕНЬЕВ НАНОМЕТРОВЫХ РАЗМЕРОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ СТРУКТУР С ПОЛНЫМ ПАРАЛЛЕЛЬНЫМ ПЕРЕНОСОМ

М. Янсен

Max Planck Institute for Solid State Research, Германия, г. Штутгарт

Агрегация наночастиц с образованием соединений с «идеальной» трансляционной структурой затруднена вследствие характерной для наночастиц полидисперсности. Наш подход к преодолению указанных ограничений состоит в использовании различных, четко определенных, неорганических кластеров диаметром 1 нм или более.<sup>[1]</sup> Примером подобного, так называемого супрамолекулярного, соединения на основе межкластерных взаимодействий является  $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{C}_{60}\cdot\text{TГФ}$ <sup>[2]</sup>. Фуллерид-ионы образуют зигзагообразные цепи по оси [100] между двойными слоями  $\text{Au}_7^+$  с межцентровыми расстояниями величиной 10,0 Э. Подобного расположения элементарных звеньев, безусловно, нельзя ожидать, если принимать во внимание исключительно кулоновские взаимодействия и требования к структуре кристаллической упаковки, которые привели бы к образованию структуры типа CsCl- или NaCl-. Действительно, наблюдается тенденция к тесному контакту в пределах катионных и анионных подструктур, однако такая упаковка неблагоприятна с точки зрения электростатических взаимодействий. С энергетической точки зрения этот неблагоприятный фактор компенсируется множественными короткодействующими силами взаимного притяжения.

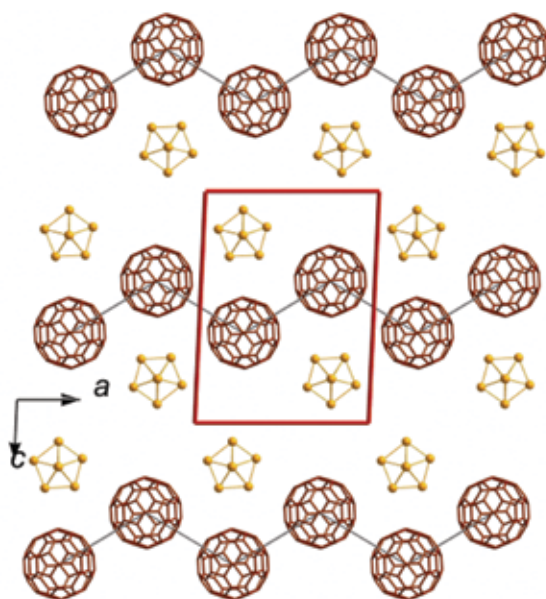


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры  $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{C}_{60}\cdot\text{TГФ}$  на плоскость [010]. Лиганды  $\text{PPh}_3$  опущены для ясности. Выделена элементарная ячейка

## Литература

1. Schulz-Dobrick M., Jansen M. Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 4380–4382.
2. Eur. J. Inorg. Chem. 2006. P. 4498–4502.
3. Anorg. Z. Allg. Chem. 2007. V. 633. P. 2326–2331.
4. Schulz-Dobrick M., Jansen M. Ang. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 2256–2259.

## ИЕРАРХИЧЕСКИЕ ХЕМОСЕНСОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

М.В. Алфимов, В.А. Сажников

Центр фотохимии РАН, г. Москва

Большое разнообразие летучих химических веществ, которое необходимо контролировать в окружающей среде, ставит перед разработчиками задачу получения хемосенсорных материалов различного назначения по единой технологии. Один из подходов к решению этой задачи состоит в использовании материалов особой архитектуры (многомасштабных иерархических наноматериалов), что позволяет реализовать широкое разнообразие сенсорных характеристик на основе единой технологической платформы.

В докладе представлены результаты экспериментального получения и компьютерного многомасштабного конструирования иерархических сенсорных материалов.

Исследования направлены на создание сенсорных материалов, представляющих собой ансамбль плотноупакованных полимерных или силикатных микро- или наночастиц, поверхность которых модифицирована молекулярными или супрамолекулярными центрами флуоресценции и связывания летучих химических соединений. В основу как экспериментального получения материалов, так и их компьютерного виртуального конструирования, положен подход к созданию хемосенсорных материалов «снизу-вверх».

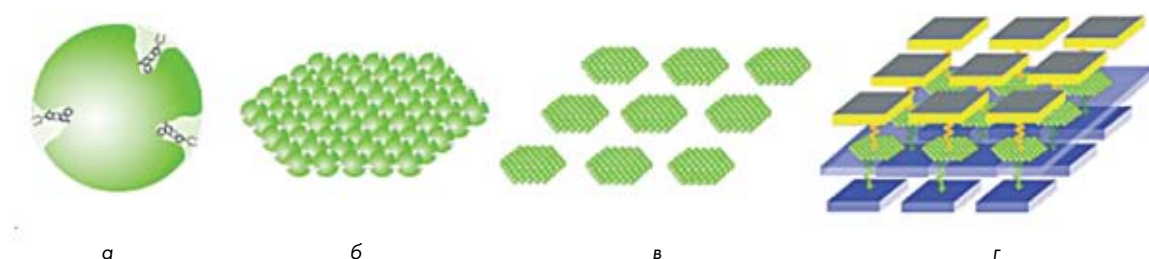
Процесс получения хемосенсорных материалов включает стадии синтеза микро- или наночастиц, формирования центров люминесценции и центров связывания аналитов на поверхности частиц, конструирования из модифицированных микро- или наночастиц ансамблей частиц (рис. 1) [1–3].

Комплекс программ компьютерного моделирования построен по модульному принципу и включает модули конструирования молекул, супрамолекул, наночастиц и ансамблей наноструктур (структурные модули), а также модули расчета физико-химических свойств супрамолекул, наночастиц и ансамблей наночастиц (оптических свойств, констант связывания рецепторными центрами молекул аналитов, параметров процессов диффузии и адсорбции на микроструктурах и т.д.) (рис. 2) [4–6].

В качестве примера на рис. 3 представлен отклик на пары ацетона матрицы сенсорных элементов на основе силикатных микрочастиц, модифицированных красителем Родамин 6Ж.

### Литература

1. Sazhnikov V.A., Alfimov M.V. // Chem. Engineering Trans. 2008. V. 15. P. 267.
2. Nazarov V.B., Avakyan V.G., Alfimov M.V. Российские нанотехнологии. 2007. V. 2. P. 68.
3. Lebedev-Stepanov P.V., Khokhlov P.E., Ionov D.S., Yakimansky A.V., Menshikova A.Yu., Shevchenko N.N., Evseeva T.G., Alfimov M.V. Российские нанотехнологии. 2009. V. 4. P. 66.
4. Burshtein K.Ya., Bagatur'yants A.A., Alfimov M.V. Chem. Phys. Letters. 1995. V. 239. P. 195.
5. Bagatur'yants A.A., Deminskii M.A., Knizhnik A.A., Potapkin B.V., and Umanskii S.Ya. Thin Films and Nanostructures: Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces, L. I. Trakhtenberg, S. H. Lin, O. J. Ilegbusi, eds., Elsevier 2007. 468.
6. Kadushnikov R.M., Shturkin N.A., Alievsky V.M., Lebedev-Stepanov P.V., Alfimov M.V. Российские нанотехнологии. 2006. V. 1. P. 127–133.



**Рис. 1.** Схематическое изображение иерархической сенсорной системы: а — модифицированная микро- или наночастица, б — сенсорный элемент из частиц, в — матрица сенсорных элементов, г — интегрированная система, включающая матрицы источников света, сенсорных элементов и детекторных элементов



Рис. 2. Схема многомасштабного моделирования

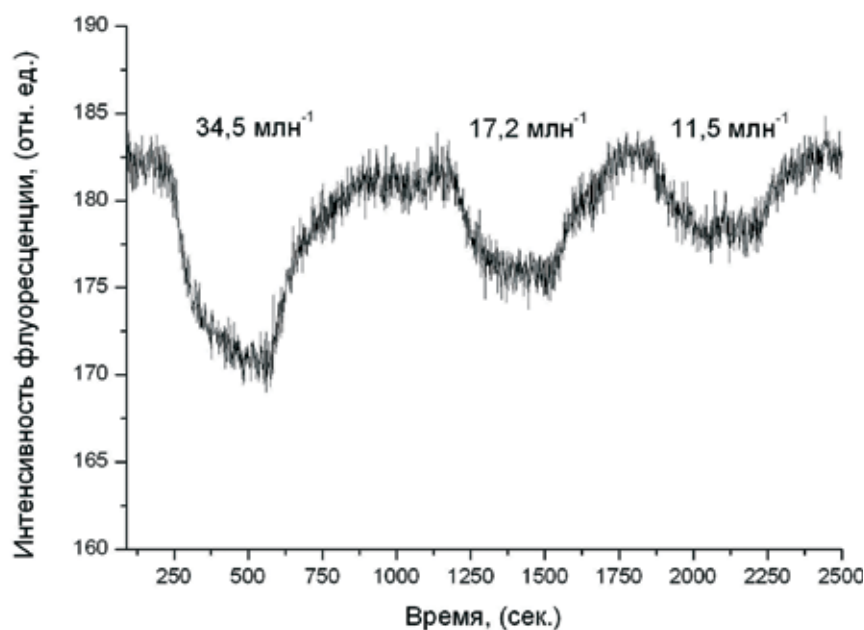


Рис. 3. Флуоресцентный отклик ( $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{fl}} = 550 \text{ nm}$ ) на пары ацетона матрицы сенсорных элементов из силикатных частиц, модифицированных красителем Родамин 6Ж





# Стендовые доклады

## ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

И.В. Запорожкова, Н.П. Запорожкова  
 Волгоградский государственный университет

Особое внимание привлекают возможности использования нанотруб [1, 2] в качестве наноразмерных сенсоров. Нанотрубки сочетают ряд свойств, благодаря которым они могут использоваться для создания уникального острия для атомно-силового микроскопа. Исключительно большое отношение длины к диаметру нанотрубки позволяет изучать с помощью такого микроскопа, например, структуру глубоких трещин в микроэлектронных устройствах [3]. Совершенно новые возможности открываются при использовании в атомно-силовой микроскопии химически модифицированных нанотрубок со специально подобранными функциональными группами на конце острия. В этом случае удастся исследовать не только рельеф поверхности исследуемого образца, но и химический состав поверхности. В экспериментах с химически модифицированным острием использовали многослойную нанотрубку, которую закрепляли на золотой пирамидке кремниевого кантилевера микроскопа [4]. Острие нанотрубки укорачивали в кислородсодержащей атмосфере. При этом образуется открытый конец трубки, заканчивающийся карбоксильной ( $-\text{COOH}$ ) группой. Острие атомно-силового микроскопа, оснащенное нанотрубкой со специальным образом выбранной химической группой, становится химически чувствительным. С помощью зонда с химически модифицированной трубкой можно исследовать биологически важные системы в нанометровом масштабе, например, определять силу связи между рецепторами и лигандами.

Нами был исследован механизм присоединения карбоксильной группы к открытой границе полубесконечной углеродной нанотрубки. Выполнены расчеты взаимодействия построенного таким образом зонда с атомом и ионом натрия. Моделировался процесс сканирования произвольной поверхности и определялась активность функциональной группы в отношении выбранного атома щелочного металла.

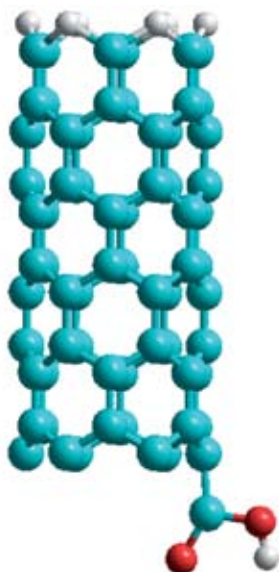
Нами выполнены расчеты полубесконечных углеродных тубуленов (6,0) в рамках модели молекулярного кластера с использованием полуэмпирической расчетной схемы MNDO [5]. Одна граница кластера замыкалась псевдоатомами водорода, а к граничному атому углерода другой присоединялась карбоксильная группа  $-\text{COOH}$  (рис. 1). Были выявлены особенности пространственной ориентации  $-\text{COOH}$ -группы относительно границы нанотрубулена и ее геометрические параметры. Длины связи C-O оказались равными 1,23 Å и 1,36 Å, а длина связи O-H 0,95 Å. Карбоксильная группа присоединяется к нанотрубке под углом  $109^\circ$ . Заряды на атомах функциональной группы составили:  $q_c = +0,4$ ;  $q_{O(1)} = -0,3$ ;  $q_{O(2)} = -0,3$ ;  $q_H = 0,2$ . Выполненные исследования доказали возможность функционализации однослойных углеродных нанотрубок карбоксильной группой с целью создания высокочувствительных химически активных зондов на их основе.

Был исследован механизм взаимодействия атомарного и ионизированного натрия с краевыми атомами кислорода и водорода карбоксильной группы  $-\text{COOH}$ . Процесс моделировался пошаговым приближением Na или  $\text{Na}^+$  к атому O или H функциональной группы, соответственно. Построены профили поверхности потенциальной энергии систем: «нанотрубка +  $\text{COOH}$  — Na» и «нанотрубка +  $\text{COOH}$  —  $\text{Na}^+$ ». В табл. 1 представлены результаты расчетов. Так как расстояния довольно велики, можно утверждать, что взаимодействие между атомами функциональной группы и выбранными атомом или ионом натрия — слабое ван-дер-ваальсовское. Это весьма важный результат, подтверждающий возможность многократного использования полученного таким образом зонда без его разрушения, к которому привело бы химическое взаимодействие с идентифицируемыми атомами щелочных металлов. Анализ зарядового распределения установил, что в случаях присоединения Na и  $\text{Na}^+$  к атому кислорода карбоксильной группы происходит перенос электронной плотности с атома или иона натрия на атом O. Заряды при этом становятся равными:  $q_O = -0,3$  и  $q_{Na} = 0,78$ ;  $q_O = -0,3$  и  $q_{Na^+} = 0,8$ . А в случаях присоединения Na и  $\text{Na}^+$  к атому водорода группы  $-\text{COOH}$  заряды распределяются следующим образом:  $q_H = 0,17$  и  $q_{Na} = 0,88$ ;  $q_H = 0,18$  и  $q_{Na^+} = 0,9$ .

Таким образом, выполненные исследования доказали возможность взаимодействия краевых атомов функциональной группы  $-\text{COOH}$  с выбранным атомом (или ионом) щелочного металла. Это может быть зафиксировано изменением потенциала в зондовой системе на основе нанотрубки, модифицированной подобным образом.

**Таблица 1.** Основные характеристики присоединения атома Na и иона  $\text{Na}^+$  к краевым атомам O и H карбоксильной группы, модифицирующей углеродную нанотрубку (6, 0)

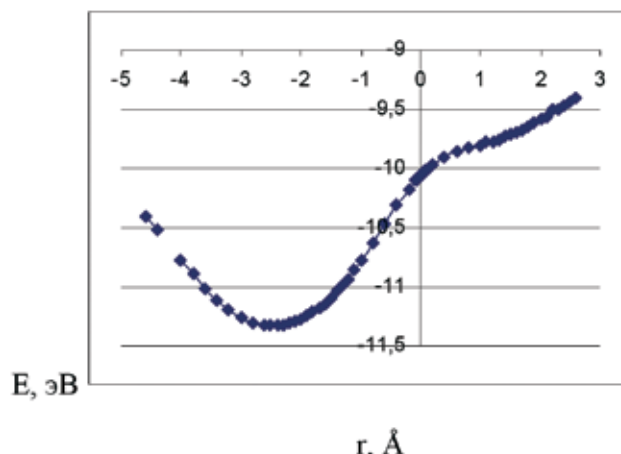
Межатомная связь	$r_{\text{св}}, \text{\AA}$	$E_{\text{св}}, \text{эВ}$
Na — O	2,2	–14,23
Na — H	1,8	–13,03
$\text{Na}^+$ — O	2,3	–8,33
$\text{Na}^+$ — H	2	–7,03



**Рис. 1.** Процесс сканирования произвольной поверхности, содержащей атом Na: точками показан путь перемещения атома натрия относительно нанотрубки с функциональной группой COOH

под краевым атомом кислорода группы –COOH. Энергия связи оказалась равной  $E_{\text{св}} = -11,3 \text{ эВ}$ . Полученный результат доказывает возможность использования модифицированных углеродных нанотрубок в качестве сенсоров на определенные элементы и радикалы.

**Заключение.** Как показали теоретические и экспериментальные исследования, углеродные нанотрубки являются богатейшим материалом для дальнейшего использования. Развитие технологии, связанной с нанотрубками, ведет к созданию новых физических объектов, свойства которых представляют как научный, так и прикладной интерес. Сфера применения нового материала чрезвычайно обширна: электроника, химия, биология, медицина и т.д. Существенного изменения свойств нанотрубок можно добиться при их модифицировании. Использование химически модифицированных нанотрубок в атомно-силовой микроскопии — путь к созданию зондов с четко выраженными химическими характеристиками. В перспективе возможно присоединение каталитических частиц (например, комплексов переходных металлов или ферментов) к нанотрубному острию микроскопа, что позволит создавать или модифицировать структуру на уровне отдельных молекул.



**Рис. 2.** Энергетическая кривая взаимодействия атома натрия с краевыми атомами функциональной карбоксильной группы по пути сканирования: расстояние, равное 0 Å, соответствует точке под атомом водорода

## Литература

1. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры // Новые материалы XXI века. М.: Техносфера. 2003. С. 336.
2. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М., 2006. С. 293.
3. Неволин В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера. 2005. С. 150.
4. Wong S.S., Josevlevich E., Wooley A.T., Cheung C.L., Lieber C.M. Covalently functionalized nanotubes as nanometer sized probes in chemistry and biology. // Nature. 1998. 394. 52.
5. Dewar M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and Parameters // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4899–4906.

## БИОСЕНСОРЫ НА ЭФФЕКТЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА В ФОТОТЕРМОРЕФРАКТИВНЫХ СТЕКЛАХ

А.В. Нащекин, О.А. Усов, С.Г. Конников

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

А.И. Сидоров, В.А. Цехомский

Государственный университет информационных технологий, механики и оптики, г. Санкт-Петербург

К.К. Туроверов

Институт цитологии РАН, г. Санкт-Петербург

А.В. Востоков, О.А. Подсвиров

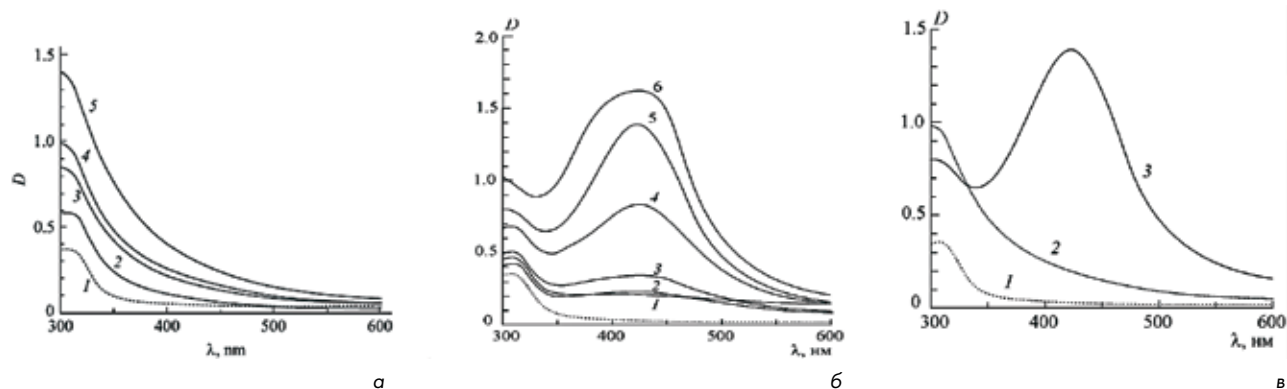
Государственный политехнический университет, г. Санкт-Петербург

**Введение.** Экспресс-обнаружение и количественный анализ широкого ряда биологически активных веществ является актуальной проблемой современной медицины, ветеринарии, экологического мониторинга, систем безопасности и защиты от терроризма. Существует целый ряд эффективных подходов к решению проблемы создания биосенсоров [1], однако общим чувствительным элементом биосенсоров является, как правило, биологически активное соединение, например, лиганд-связывающие белки, антитела и др., специфически взаимодействующее с исследуемым биологическим объектом (аналитом), что приводит к изменению показателя преломления среды и фиксируется сенсором. Одним из перспективных методов для анализа особенностей биохимических реакций и определения концентрации аналита является поверхностный плазмонный резонанс (ППР). Подобные сенсорные системы [1], основанные на локализованном ППР наночастиц (НЧ) благородных металлов (Au, Ag, Cu) и оптической спектроскопии видимого диапазона, являются по сравнению с традиционными сенсорами [1] более портативными и недорогими.

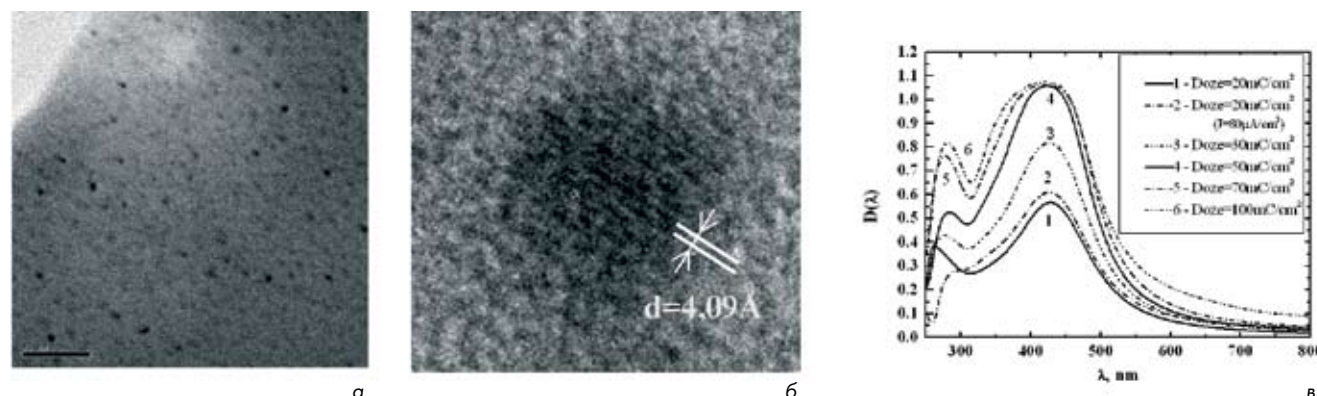
**Результаты.** В работе представлена технология создания серебряных НЧ в фототермоурефрактивных (ФТР) стеклах, спектры оптического поглощения и результаты просвечивающей электронной микроскопии, использованные для определения распределения по размерам серебряных НЧ, в состав которых входят следующие компоненты:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ag}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Br}-\text{F}$ , концентрация  $\text{Ag}_2\text{O}$  составляла порядка 0,5 масс. %, были приготовлены по технологии, разработанной в ГУ ИТМО [3].

Для формирования металлических НЧ в стеклах образцы облучались электронами с помощью электронного микроскопа JEBD-2 с энергией 20 keV, облученная область составляла 2 мм в диаметре. Доза облучения варьировалась в пределах от 10 до 50 мКул/см<sup>2</sup> [3]. Для обеспечения стока заряда на поверхность стекол наносился слой Al порядка 190 нм.

После облучения слой алюминия удалялся травлением. Предполагается, что формирование серебряных НЧ связано с появлением в результате облучения электронами отрицательно заряженного приповерхностного слоя с толщиной до 1 мкм. Олигомеры



**Рис. 1.** а — ОП исходного образца и зависимость от дозы облучения электронами в диапазоне от 10 до 40 мКул/см<sup>2</sup>; Рис. 1. б — ОП исходного образца и зависимость плазмонного поглощения от дозы облучения электронами в диапазоне от 10 до 40 мКул/см<sup>2</sup> после термообработки при 540°C; Рис. 1. в — спектральные зависимости ОП: 1 — исходное стекло, 2 — после облучения электронами с дозой 40 мКул/см<sup>2</sup>, 3 — после облучения электронами и термообработки при 540°C



**Рис. 2.** ПЭМ-изображения Ag НЧ в стекле: а — маркер 20 нм; б — одиночная НЧ Ag, с разрешенными атомными плоскостями; в — спектральная зависимость ОП от дозы облучения и плотности тока 50 мкА/см<sup>2</sup>

серебра, и особенно высокоподвижные ионы  $\text{Ag}^+$  диффундируют из объема стекла в заряженную область, где формируются стабильные субнанометровые атомные кластеры. Образование таких кластеров подтверждается увеличением поглощения на коротких длинах волн 250–340 нм (рис. 1, а). При температурной обработке свободные электроны захватываются ионами металла и уже нейтральные атомы собираются в коллоидные частицы благодаря диффузии [5]. После обработки при 540°C в течение 2 ч обнаружено появление пиков оптического поглощения (ОП) на длине волны около 420 нм (рис. 1 б, в), что связано с локализованным плазмонным резонансом в серебряных наночастицах, сформированных в ФТР стеклах. Спектральные зависимости измерялись с помощью спектрофотометра Cary UV-vis-NIR 500. Как показано на рис. 1, а, интенсивность оптической плотности образцов растет с увеличением дозы облучения 10–50 мКул/см<sup>2</sup> [4]. Кроме того, на спектрах поглощения обнаружены несколько зон полосы поглощения [5], характерные для нейтральных атомов серебра  $\text{Ag}^0$  (345 нм), для молекулярных ионов  $\text{Ag}_2^+$  (310 нм),  $\text{Ce}^{2+}$  (309 нм),  $\text{Ag}_3^+$  и  $\text{Ag}_3^{2+}$  (280 нм). Размер, форма и концентрация НЧ серебра формирующихся в приповерхностном слое стекла зависит от состава стекла, интенсивности облучения электронами и условий последующей температурной обработки [6–7]. Изображения, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100F (JEOL) представлены на рис. 2 а, б.

Распределение НЧ серебра по размерам было определено из этих рисунков с помощью стандартной программы обработки изображений. Средний размер НЧ составляет порядка 2 нм со средним отклонением 0,5 нм. Межплоскостное расстояние в частице серебра составляет порядка  $d = 4,09 \text{ \AA}$  и хорошо согласуется с постоянной решеткой объемного серебра. НЧ имеют преимущественно сферическую форму. Таким образом, пространственное распределение серебряных НЧ в ФТР стеклах может быть описано простой моделью случайно распределенных сферических НЧ. Размеры металлических НЧ, имеют логнормальное пространственное распределение, которое обычно описывает процессы неоднородной фототермически индуцированной кристаллизации [6–7].

**Обсуждение.** Образцы стекла с НЧ серебра, полученные с помощью описанной выше технологии ГУ ИТМО [3], имеют пики в спектрах оптической плотности в диапазоне 400–450 нм, характерные для локализованного плазмонного резонанса НЧ серебра. Спектральные особенности, а именно: положение пика, ширина и вид спектральной линии могут быть адекватно описаны с помощью обобщенной модели рассеяния света Ми в квазистатистическом приближении для сферических серебряных НЧ. При анализе были использованы спектральные зависимости ОП от дозы облучения, показанные на рис. 1, б. Спектры локализованного ППП были использованы только для длин волн больше 250 нм, т.к. стекло и ионы церия интенсивно поглощают свет с при меньших длинах волн.

Анализ экспериментальных спектров экстинкции, с использованием модели Ми для ПСЭ [8] позволяет оценить средние размеры НЧ порядка 2 нм, что хорошо согласуется с распределением, полученным из анализа ПЭМ-изображений.

**Выводы.** Разработана технология создания серебряных НЧ в приповерхностном слое ФТР стекол. Толщина слоя может варьироваться вплоть до 1 мкм в зависимости от энергии электронов при облучении и условий последующей термической обработки. Характерные пики оптического поглощения, соответствующие локализованному ППП в серебряных НЧ, наблюдались в диапазоне 407–427 нм. Показано, что положение пика, ширина линии и ее форма определяются технологическими параметрами, такими как: энергия электронного пучка, доза облучения, плотность тока и условия последующей термической обработки, что предполагается использовать в дальнейшем для оптимизации ширины линии ППП, необходимой для практических приложений. В частности, мы полагаем, что уменьшение дозы облучения и рост плотности тока ведут к сужению линии ППП при заданных условиях. Предварительные результаты по анализу спектров оптической плотности ППП подтверждают необходимость развития более эффективного метода, основанного на анализе формы линии для более точной и неразрушающей характеристики НЧ в стеклах и других матрицах.

*Работа поддержана грантом Президиума РАН «Фундаментальные науки — медицине» 2008–2009 годы и грантом Президента РФ № 2951.2008.2. Авторы благодарны В.Н. Неведомскому и Д.А. Кириленко за получение и анализ ПЭМ-изображений. Основные результаты получены с использованием оборудования ЦКП «Материаловедением и диагностика в передовых технологиях».*

## Литература

1. Homola J. // Chem. Rev. 108. 2008. P. 462–493.
2. Khlebtsov N.G., Bogatyrev V.A., Dykman L.A., and Khlebtsov B.N. Rus. // Nanotechnology. 2007. 2. V. 3–4, P. 69–86.
3. Vostokov A.V., Ignatev A.I., Nikonorov N.V., Podsvirov O.A., Sidorov A.I., Nashchekin A.V., Sokolov R.V., Usov O.A., and Tsekhomsky V.A. «Influence of electron beam irradiation on formation of silver nanoclusters in a photothermorefractive glasses» // Technical Physics Letters. 2009. 35 (17). P. 35–40.
4. Halperin W.P. Quantum size effect in metal particles // Rev. Mod. Phys. 1986. 58(3). P. 533–606.
5. Lamaestre R.E., Bea H., Bernas H., Belloni J. and Marignier. Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses: Analogy with photography // Phys. Rev. 2007. B 76(20). P. 205431.
6. Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomsky V.A., Nashchekin A.V., Usov O.A., Podsvirov O.A., and Poplevkin S.V. Modification of subsurface layers of photosensitive glasses by electron beam irradiation // Technical Physics Letters. 2009. 35(7). P. 35–40.
7. Vostokov A.V., Ignatev A.I., Nikonorov N.V., Podsvirov O.A., Sidorov A.I., Nashchekin A.V., Sokolov R.V., Usov O.A., and Tsekhomsky V.A. Influence of electron beam irradiation on formation of silver nanoclusters in a photothermorefractive glasses // Technical Physics Letters. 2009. 35(17). P. 35–40.
8. Kreibitz U. and Vollmer M. [Optical properties of metal clusters] // Springer-Verlag, Berlin. 1995.

## МИНИАТЮРНЫЙ СЕНСОР ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ОПТОПАРЫ СВЕТОДИОД — ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ InP/GaInAsP/Pd

Х.М. Салихов, Н.Д. Стоянов, Ю.П. Яковлев  
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия, г. Санкт-Петербург

К.В. Калинина, С.С. Молчанов  
ООО «АИБИ», Россия, г. Санкт-Петербург

Создан оригинальный сенсор водорода на основе фотоэлектрического принципа регистрации, предназначенный для использования в водородной энергетике. В основе концепции лежит использование сильной зависимости фотоэДС гетероструктур  $A^3B^5$  с Pd контактом от концентрации водорода. Данное влияние при комнатной температуре на несколько порядков сильнее, чем лежащее в основе существующих сенсоров влияние водорода на электрические характеристики твердотельных элементов. Разработана оригинальная конструкция миниатюрного сенсора, включающая оптопару светодиода — диод Шоттки с Pd контактом, термохолодильник и термосенсор. Новый оптоэлектронный сенсор, стабильно работающий при комнатной температуре, является оптимальным решением основных проблем, связанных с безопасным и надежным детектированием взрывоопасных утечек водорода из топливных элементов, при его транспортировке и хранении.

В последние годы в связи с проблемой глобального потепления большое внимание уделяется поиску альтернативных источников энергии, при этом возник стойкий интерес к развитию водородной энергетики [1]. Наряду с проблемой генерации водорода и создания топливных элементов, активно ведутся работы по созданию надежных и высокочувствительных сенсоров водорода. Такие приборы нужны для регистрации утечек водорода из топливных элементов, а также при его транспортировке и хранении. Особое внимание уделяется детектированию взрывоопасных концентраций водорода (4,7%). Другими важными требованиями к таким сенсорам являются необходимость стабильной работы при комнатной температуре, низкое энергопотребление, низкая стоимость, простота в эксплуатации и миниатюрность. Однако до настоящего времени промышленно выпускаемые сенсоры водорода не отвечают требованиям водородной энергетики. В настоящее время в литературе имеется значительное число сообщений о сенсорах водорода на основе полевых транзисторов, МОП-структур, диодов Шоттки с контактами из Pd и Pt, сенсоров на основе окислов металлов, электрохимических, термоэлектрических, полимерных и др. [2, 3]. Такие работы ведутся в многих странах мира и в России. Основным способом детектирования в таких сенсорах является регистрация изменения электрических параметров в присутствии водорода (изменение сопро-



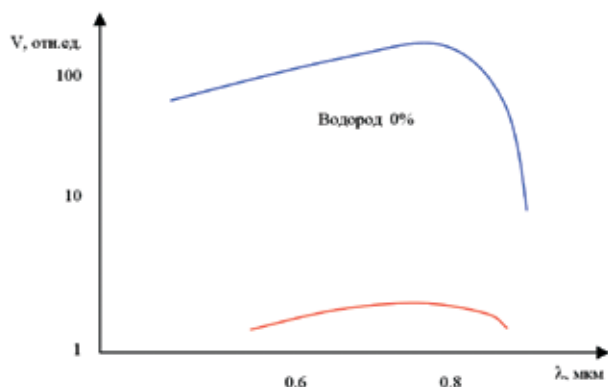


Рис. 1. Спектр фотоответа диода Шоттки  $n^+-\text{InP}/n\text{-GaInAsP}/\text{Pd}$  в воздухе и газовой смеси, содержащей 0,03%  $\text{H}_2$

на электрические характеристики твердотельных элементов. На основе анализа факторов, влияющих на чувствительность фотоэда к водороду были определены критерии, которым должны отвечать структуры Pd-полупроводник с точки зрения получения максимальной чувствительности:

1. Максимальная высота барьера Шоттки. Для этого необходимо, чтобы работа выхода полупроводника сильно отличалась от работы выхода Pd.
2. Максимальная эффективность генерации и разделения носителей в области объемного заряда полупроводника. Для этого необходимо использовать материалы с высоким структурным совершенством и низкой темновой концентрацией носителей заряда.

В лаборатории ИК оптоэлектроники ФТИ им. А.Ф. Иоффе накоплен большой опыт в технологии выращивания и исследования физических свойств наногетероструктур на основе полупроводников  $A^3B^5$  [5]. Использование гетероструктур дает ряд преимуществ по сравнению с использованием кремния или других гомогенных полупроводников. Прежде всего это возможность подбора материалов, обеспечивающих оптимальную высоту барьера Шоттки с палладиевым контактом, а также возможность выращивания структурно-совершенных эпитаксиальных слоев.

Были подробно исследованы электрические и фотоэлектрические характеристики диодов Шоттки на основе гетероструктур  $\text{Pd-InAsSbP}/\text{InAs}$ ,  $\text{Pd-GaInAsP}/\text{InP}$  и  $\text{Pd-GaInAsSb}/\text{GaSb}$ , а также механизмы влияния адсорбции водорода на эти характеристики. Исследования показали, что для структуры  $n^+-\text{InP}/n\text{-GaInAsP}/\text{Pd}$  фотоэдс в присутствии  $\text{H}_2$  в газовой смеси 0,03 % уменьшается на два порядка. При этом данное уменьшение практически не зависит от длины волны излучения (рис. 1). Положительно заряженный слой  $\text{H}^+$  на поверхности тонкого диэлектрического слоя притягивает электроны к поверхности полупроводника и смещает пространственное распределение носителей в сторону уменьшения толщины обедненной области (рис. 2, а). Как следствие малое изменение концентрации водорода в среде приводит к очень сильному уменьшению фотоэда. Такая структура удобна для измерения малых концентраций водорода.

Для структуры  $p^+-\text{InP}/p\text{-GaInAsP}/\text{Pd}$ , напротив, наблюдалось увеличение фотоэда в присутствии водорода (рис.2, б). В данном случае положительно заряженный слой  $\text{H}^+$  притягивая электроны, увеличивает обедненную область в p-полупроводнике и как следствие, возрастает фотоэдс. Эту структуру удобно использовать для измерения больших концентрации водорода, при которых сигнал в структуре n-типа достигает сложно измеримых малых значений. При освещении образцов и увеличении обратного смещения, приложенного к диоду Шоттки, фототок возрастает как за счет увеличения толщины области объемного заряда, так и за счет увеличения времени жизни носителей заряда при сдвиге положения уровня Ферми относительно уровня захвата.

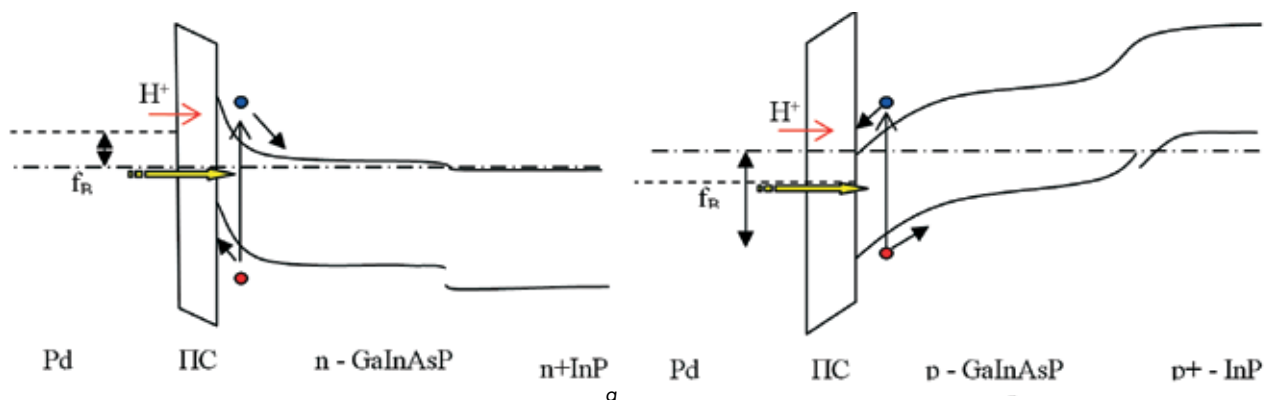


Рис. 2. Зонные диаграммы структур  $n\text{-InP}/n\text{-GaInAsP}/\text{Pd}$  (а) и  $p^+-\text{InP}/p\text{-GaInAsP}/\text{Pd}$  (б)



Отсутствие на данный момент портативных сенсоров водорода, работающих на принципе регистрации изменения фотоэдс, связано не только с необходимостью проведения более полных исследований влияния водорода и других факторов на фотоэдс, но также со сложностью реализации компактной конструкции, совмещающей в себе фотоэлектрический элемент и источник излучения. Успех в развитии технологии светодиодов для видимой и инфракрасной области позволил нам создать оригинальную конструкцию (рис. 3) малогабаритного (диаметром 9 мм) сенсорного модуля для водорода, включающего оптопару светодиодный элемент — фоточувствительный элемент с Pd контактом, термохолодильник и термосенсор.

Главными преимуществами разработанного сенсора на основе фотоэлектрического способа детектирования водорода являются высокая надежность и селективность, компактность, быстроедействие, безопасность и большой срок службы.

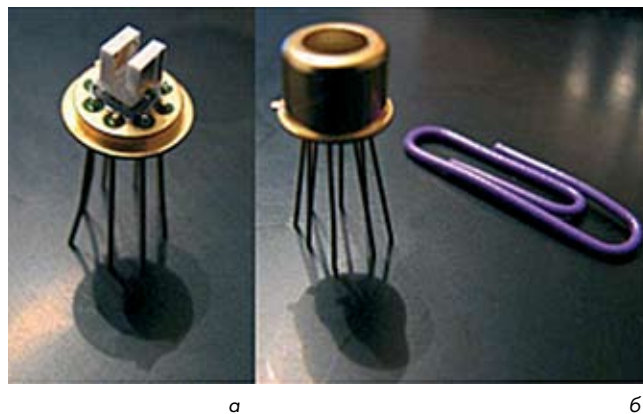


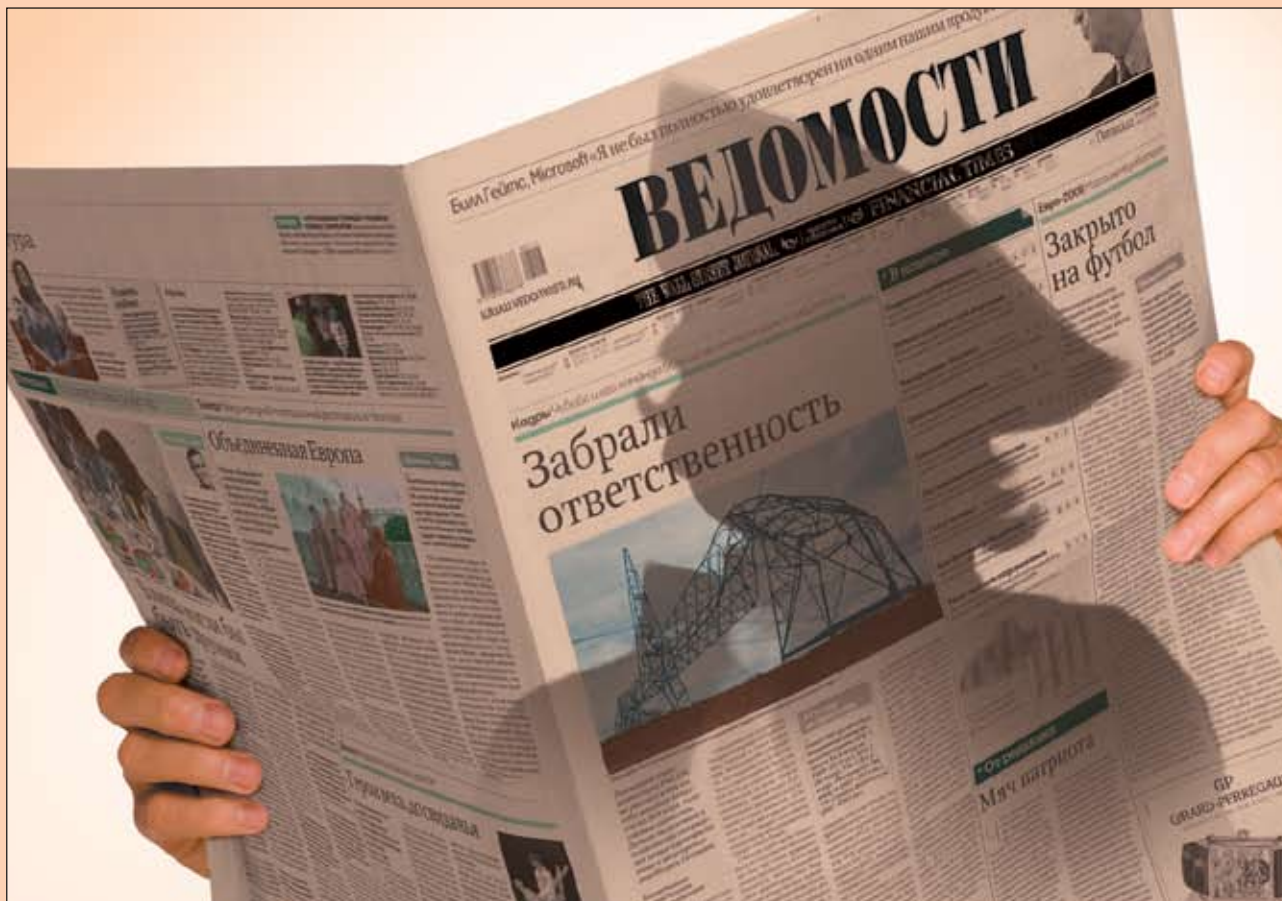
Рис. 3. Фотографии опытного образца миниатюрного фотоэлектрического сенсора водорода, а — со снятой крышке; б — с крышкой

### Литература

1. «Столетний меморандум, 13 ноября 2006». Альтернативная энергетика и экология ISJAE, 2007. № 3(47). С. 11.
2. Goodman A.M. Metal-semiconductor barrier height measurement by differential capacitance method — One carrier system. // J. Appl. Phys. 1963. 34. P. 329.
3. Arutyunian V.M. Hydrogen sensors ISAE (F"). 2005. № 3. P. 21—30.
4. Слободчиков С.В., Ковалевская Г.Г., Салихов Х.М. Влияние водорода на фотовольтаическую и фотодиодную чувствительность структур Pd — SiO<sub>2</sub> — p(n) — Si. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. № 10. С. 66—70.
5. Mikhailova M., Stoyanov N., Andreev I., Zhurtanov B., Kizhaev S., Kunitsyna E., Salikhov Kh., Yakovlev Yu.P. «Optoelectronic sensors on GaSb and InAs-based heterostructures for ecological monitoring and medical diagnostics» Proc. SPIE «Optical Sensing Technology and Applications». 2007. V. 6285. P. 628526—1(9).

# ВЕДОМОСТИ

🌀 | ДЕСЯТЬ ЛЕТ В БИЗНЕСЕ | 🌀



## Innovators Have Been Reading Vedomosti for 10 Years



**VEDOMOSTI is the leading Russian business daily which addresses the most prosperous and accomplished audience.**

**Accuracy, competence, efficiency and impartiality are the basis of its stainless reputation.**

To subscribe please contact  
your personal manager



+7 (495) 232-9291, 956-3434



[www.vedomosti.ru/subscribe](http://www.vedomosti.ru/subscribe)