

Doc vs Internet + Library

86.02% Originality	13.98% Similarity	25 Sources
--------------------	-------------------	------------

Web sources: 21 sources found

1. http://ed.kpi.ua/wp-content/uploads/conferences/2017/2017-Matherial_conferecne.pdf	7.59%
2. http://ed.kpi.ua/wp-content/uploads/conferences/2017/2017-133-138.pdf	3.16%
3. http://ukrdoc.com.ua/text/11059/index-1.html	2.92%
4. http://ed.kpi.ua/wp-content/uploads/conferences/2017/2017-192-197.pdf	2.58%
5. http://ed.kpi.ua/wp-content/uploads/conferences/2017/2017-259-261.pdf	1.94%
6. http://um.co.ua/13/13-7/13-71138.html	0.64%
7. http://ed.kpi.ua/wp-content/uploads/conferences/2017/2017-166-169.pdf	0.45%
8. http://journals.uran.ua/eejet/article/download/3151/2954	0.26%
9. http://ihf.kpi.ua/products/optichnij-pintset	0.23%
10. http://uk.x-pdf.ru/5fizika/1212894-61-79-mizhnarodna-naukova-konferenciya-molodih-uchenih-asp...	0.2%
11. http://metodportal.net/system/files/mp/2015/03/45701/optychnyy_pincet_do_temy_lazery.pdf	0.12%
12. http://coolreferat.com/%D0%92%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%BA%D0%BE%D0%BD%D0%...	0.12%
13. https://studbooks.net/509455/ekologiya/volokonno_optichni_sensori	0.12%
14. https://www.KazEdu.kz/referat/100602/2	0.12%
15. http://www.0zd.ru/fizika_i_energetika/volokonno-optichni_sensori_kontrolyu.html	0.12%
16. http://refeteka.ru/r-109589.html	0.12%
17. https://www.ronl.ru/referaty/ekologiya/232678	0.12%
18. https://xreferat.com/102/408-1-volokonno-optichn-sensori-kontrolyu-shk-dlivih-h-m-chnih-kompone..	0.12%
19. https://allbest.ru/otherreferats/radio/00633664_0.html	0.1%
20. https://otherreferats.allbest.ru/radio/00633664_0.html	0.1%
21. http://ua-referat.com/%D0%94%D0%BE%D1%81%D0%BB%D1%96%D0%B4%D0%B6%D0%B...	0.07%

Library sources: 4 sources found

Ksenofontova A_Optychnyi nanosensor khimichnykh spoluk.docx	5.33%
Hanyin V_Televyzyonnaia kamera dlia tekhn zreniya.doc	0.26%
Дисертація Фіголь.doc	0.08%
ПЗБП_АУТС_КПІ_2018_КашаповНР.pdf	0.07%

ВСТУП

Як показує аналіз літератури, в даний час дослідження в області наносенсорів інтенсивно розвиваються. Їх стимулюють швидкий розвиток нанотехнології, створення нових наноматеріалів, включаючи нанокompозити, а також широкий спектр практичних завдань, які успішно вирішуються за допомогою наносенсорів. Використання новітніх наукових розробок на основі нанотехнологій вже досить широко впроваджується у медицині, фармацевтичній промисловості, в їжі та у військовій галузі. Головне розуміти, що нанотехнології включають не лише одну технологію, а це сукупність поодиноких об'єктів, які мають розміри не більше 100 нм і використовують їхні унікальні властивості, що виникають внаслідок того, що в наночастинках, завдяки їх малим розмірам, істотно змінюються фізико-хімічні властивості речовини. Існує об'єктивна необхідність в зменшенні розмірів елементів, та розширенні діапазону чутливості і якісній зміні їх конструкцій які дозволяють фіксувати і оцінювати не доступні до цього безпосередніми вимірами параметрів процесу.

Переважає більшість досліджень, пов'язаних з лазерним пінцетом, стосується взаємодії лазерного випромінювання з металічними частинками. Ці дослідження започаткував у 1970 р. американський фізик Артур Ашкін. У 1994 р. уперше однопроменевим лазерним пінцетом була захоплена у просторову оптичну пастку металічна (золота) частинка. До того (у 1991 р.) вдавалося здійснити захоплення металічної частинки лише в межах поверхні клітинної мембрани. Тому мета даної роботи полягає в побудові моделі оптичного наносенсора на основі лазерного пінцету та діелектричної частинки, як інструмента для вимірювання локальних електричних полів. Розглянуто вплив електричного поля на положення наночастинки в оптичній пастці та на основі його параметрів розраховані сили, які діють на діелектричну частинку (TiO₂).

1. ОГЛЯД ПРИНЦИПІВ РОБОТИ ТА КОНСТРУКЦІЇ НАНОСЕНСОРІВ

Наносенсиори - сенсори, при використанні яких використовуються досягнення нанотехнології, зокрема наноматеріали, які мають компоненти розміром менше 100 нм і дозволяють маніпулювати цими компонентами з метою створення систем більшого масштабу, що володіють новими унікальними властивостями [1]. Історія наносенсорів нерозривно пов'язана з історією нанотехнології. Прийнято вважати, що вона починається зі знаменитою лекції нобелівського лауреата з фізики Річарда Фейнмана в 1959 році [1]. Він вказав на блискучі перспективи, які відкриваються завдяки розробці матеріалів та пристроїв на атомному і молекулярному рівні, а також на необхідність створення апаратури для вимірювання та роботи з нанорозмірними об'єктами. У 1981 році Ерік Дрекслер висунув ідею створення молекулярних машин, а в 1974 році Норіо Танігучі запропонував термін «нанотехнологія» [2, 3]. Істотний прогрес в області нанотехнології став можливий після створення методів, що дозволяють проводити формування наноструктур і спостереження за ними (скануюча тунельна

мікроскопія в 1981 році і атомно-силова мікроскопія в 1986 році). Передумовою до розробки наносенсорів стало не тільки створення нових наноматеріалів, а й розвиток нанотехнології мікросхем і наноелектромеханічних систем з електричним вихідним сигналом. Широке використання наноматеріалів для виробництва сенсорів почалося після публікацій з квантовими точками (1980-ті), після синтезу вуглецевих нанотрубок (1991 р.) і робіт за оптичними властивостями наночастинок металів і напівпровідників (1990-ті). Істотну роль у вивченні наносенсорів зіграли досягнення хімії поверхні твердого тіла, що забезпечують широкий набір методів функціоналізації наночастинок [4, 5], а також дослідження в області іоніки твердого тіла [6]. Принцип їх дії заснований на особливостях будови наночастинок і на ефектах, які можуть мати місце тільки в наносвіті. Малі розміри наночастинок дозволяють чутливим елементам перебувати всередині клітин живих організмів або взаємодіяти безпосередньо з молекулами різних речовин.

Взагалі, різноманітність наноматеріалів і типів сенсорів, що відрізняються за принципами дії і призначенням, істотно ускладнює систематизацію опублікованих даних і створення всеосяжної класифікації. Наносенсори можна умовно розділити на два класи. До одного апаратного забезпечення, що перетворюють зовнішні впливи в електричні сигнали і можуть використовуватися в електронних схемах. Від звичайних електронних датчиків їх відрізняє використання в якості чутливих елементів наночастинок або речовин на їх основі. Слід зауважити, що такі датчики не обов'язково мають розміри, порівнянні з наночастинками.

До другої групи належать фотометричні біологічні та хімічні сенсори. У більшості випадків вони безпосередньо взаємодіють з молекулами речовин і клітинами живого організму. Такі датчики сигналізують про наявність шуканих речовин за допомогою оптичних ефектів, наприклад, ефекту люмінесценції. Для "читання" показань цих сенсорів необхідне джерело світла, наприклад, лазер і світлочутливий пристрій. Мабуть, самі універсальні наночастинки - це нанотрубки. Вони **можуть бути використані в якості основи для створення** механічних і електричних пристроїв. Нанотрубка - це циліндр, згорнутий з графітової сітки з шестикутними осередками. Діаметр нанотрубки становить кілька нанометрів, а максимальна на сьогоднішній день довжина - близько 20 см [7].

По суті нанотрубка є однією гігантською молекулою. Міжатомні сили, що з'єднують атоми вуглецю в нанотрубці, значно сильніше сил міжмолекулярної взаємодії, тому нанотрубки мають дуже високу механічну міцність. Електричні властивості нанотрубок також незвичайні. Залежно від хіральності, тобто кута, під яким розташовуються осередки вуглецевої сітки щодо осі нанотрубки, остання може мати і металеві, і напівпровідникові властивості. Електричні властивості нанотрубок також змінюються при механічній деформації і при поглинанні ними молекул будь-яких речовин. Завдяки своїй чутливості до зовнішніх впливів нанотрубки широко використовуються як основа для створення різних датчиків. Найпростіший

варіант застосування нанотрубки як сенсорного пристрою - використовувати її в якості чутливого зонда скануючого тунельного або атомно-силового мікроскопа. На відміну від грубо (по атомним мірками) заточених чутливих голок, які зазвичай використовуються в цих приладах, нанотрубка ідеальна в ролі зонда діаметром всього в декілька атомів. З її допомогою можна не тільки сканувати поверхню, але і підхоплювати атоми і цілі молекули та переміщати їх [8].

1.1. Хімічні наносенсори

В кінці XIX - початку XX ст. під сенсорами (слово «сенсор» від англійського слова «sens» - почуття, відчуття) розуміли портативні пристрої для визначення хімічного складу середовища. Типова конструкція сенсора включала в себе чутливий елемент і перетворювач. У той час процедура стандартного хімічного аналізу представляла собою багатостадійний процес, заснований на хімічних реакціях. Таким чином, хімічний аналіз був тоді в повній мірі «хімічним». А вже в перших сенсорах використовувалися фізичні та фізико-хімічні процеси.

Наступний етап у розвитку хімічних сенсорів пов'язаний з появою проточних методів аналізу. У 50-х роках XX ст. аналітичне приладобудування досягло такого рівня, що стало можливим створення проточних методів аналізу. У 1952 р. Мартін і Джеймс був запропоновано газовий хроматограф. У всіх випадках виникла гостра необхідність в детекторах - приладах, які дозволили б в автоматичному режимі визначати концентрацію речовини в потоці газу або рідини [9].

Наступний важливий момент у розвитку сенсорного аналізу можна вважати пропозицію Бергфелда об'єднати чутливу мембрану з затвором польового транзистора. Ця пропозиція призвела до появи іоноселективного польового транзистора. Крім того, з'явилися перспективи того, що планарна технологія, розвинена в мікроелектроніці, призведе до створення і масового виробництва дешевих сенсорів [9].

Мініатюрність і відносно невеликі розміри датчиків дозволяють створювати їх набори в невеликому обсязі. Так, на одному напівпровідниковому кристалі можна розмістити кілька чутливих елементів або в невеликому обсязі кілька самостійних сенсорів. Таким чином, з'явилася можливість створення «лабораторії на чипі», забезпеченою мікропроцесором для обробки результатів аналізу.

Хімічні сенсори використовуються для визначення концентрації газів в суміші, факту наявності молекул будь-яких речовин або для визначення молекулярного складу речовини. Принцип їх дії заснований на властивості нанотрубок змінювати свої електричні властивості при поглинанні ними молекул певного типу. Так само, як і фізичний наносенсор, хімічний датчик може бути виконаний на основі нанотрубочного транзистора [10].

Хімічні наносенсори являють собою датчики, в яких два типи перетворювачів - хімічний та фізичний - знаходяться в тісному контакті між собою. Хімічний перетворювач складається з шару чутливого матеріалу, який формує селективний відгук на визначений компонент: він здатний

відображати присутність компонента і зміна його змісту.

Фізичний перетворювач - трансдюсер - перетворює енергію, яка виникає в ході реакції селективного шару з обумовленим компонентом, в електричний або світловий сигнал. Цей сигнал потім вимірюється за допомогою світлочутливого або електронного пристрою. Типи трансдюсерів визначаються фізико-хімічними основами їх дії і дозволяє розділити біологічні сенсори на наступні основні категорії: електрохімічні, оптичні та гравіметричні. Безперечна перевага належить електрохімічними наносенсорам: будучи менш залежними від ефектів навколишнього середовища, ніж оптичні, вони здатні здійснювати перенесення інформації, яка перетворена в електричну форму безпосередньо на комп'ютер. Серед оптичних наносенсорів слід особливо виділити засновані на фізичному принципі поверхневого плазмового резонансу. До недоліків трансдюсера слід віднести його чутливість до різних параметрів середовища, в тому числі до локальної зміни температури, що в ряді випадків драматично позначається на вибірковості системи [10].

Сенсори, засновані на використанні вуглецевих наноматеріалів.

Вуглецеві нанотрубки представляють собою протяжні структури, що складаються з згорнутих в одношарову (ОШНТ) або багатшарову (БШНТ) трубку графітових шарів. Діаметри нанотрубок можуть варіювати від 0,714 нм (найменший відомий діаметр одношарових нанотрубок) до десятків нанометрів. В даний час довжина деяких синтезованих нанотрубок перевищує 10 см. Ідеальні одношарові і особливо двошарові вуглецеві нанотрубки відрізняються винятковими механічними і транспортними властивостями. Завдяки унікальним механічним, фізичним і хімічним властивостям вуглецеві нанотрубки знаходять все більше застосування в нових матеріалах, що володіють високою міцністю (це наповнювачі в полімерах, що поліпшують електро- і теплопровідні властивості, емітери в електронних пристроях, в мікроелектроніці, паливних елементах, сорбційних матеріалах, каталізаторах, суперконденсаторах, сенсорах). У публікаціях [11-24] показані широкі можливості використання вуглецевих нанотрубок для створення наносенсорів. В роботі [11] досліджені сенсори для сірководню на основі вуглецевих нанотрубок. Було встановлено, що наносенсори з вуглецевими нанотрубками, функціоналізованих аміногрупами, мають високу чутливість до сірководню в природному газі. На основі композиту, що містить багатшарові вуглецеві нанотрубки і оксид рутенію, був розроблений неферментний сенсор глюкози [12].

Методом молекулярної динаміки показана можливість використання вуглецевих ОШНТ як наносенсорів для виявлення благородних газів [13]. Сенсори для визначення водню були виготовлені на основі двошарових вуглецевих нанотрубок. Ці трубки модифікували шарами наночастинок паладію товщиною від 1 до 6 нм. В експериментах з воднем фіксували зміну електричного опору наносенсорів. Було встановлено, що за ефективністю ці сенсори можна порівняти з сенсорами на основі одношарових вуглецевих

нанотрубок, але мають потенційно кращу механічну і термічну стійкість, обумовлену двошаровою структурою [14]

.В роботі [15] показана можливість застосування вуглецевих нанотрубок для виготовлення детектора інфрачервоного випромінювання, встановлена висока чутливість отриманих сенсорів в ближній і середній області інфрачервоного випромінювання (ІВ). В даний час вуглецеві нанотрубки інтенсивно досліджуються в цілях підвищення чутливості електрохімічних біосенсорів [16]. Аналіз публікацій по наносенсорів, отриманим з використанням вуглецевих нанотрубок, дозволяє виявити такі тенденції:

- постійне розширення спектра застосування вуглецевих нанотрубок;
- використання гібридних матеріалів на основі вуглецевих нанотрубок;
- використання функціоналізованих вуглецевих нанотрубок.

Наносенсор на основі поліаніліна. У випуску журналу Американського хімічного товариства від 6 квітня 2005 була описана конструкція нанодатчика для швидкого аналізу газової суміші, створена на основі провідних полімерних плівок з наночасток поліаніліну [17]. Будучи електропровідним полімером, поліанілін чудовий тим, що його ланцюга в нормальних умовах несуть невеликий позитивний заряд. Однаково позитивно заряджені частинки відштовхуються одна від одної, тому не утворюють щільною однорідної маси. Після випарювання розчину наночастинок поліаніліну залишається губчаста поліанілінова плівка, здатна ефективно адсорбувати молекули різних газів. Конструкція поліанілінового газоаналізатора показана на рис. 1.1. На ізолюючу підкладку кладеться платівка нагрівального елементу і покривається плівкою з поліаніліну.

Рис. 1.1. Конструкція поліанілінового газоаналізатора [17]

Принцип дії цього наносенсорів полягає в тому, що провідність поліанілінової плівки при нагріванні змінюється в залежності від складу газової суміші, молекули якої поліанілін адсорбує [17].

Сенсори на основі оксидів металу. Сенсори, засновані на оксидних трубках, містять Co_3O_4 , Fe_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 . В роботі [18] показано, що нанотрубки Co_3O_4 мають високу чутливість до водню. Ефективний сенсор для етанолу було отримано на основі SnO_2 [19]. Серед сенсорів з наностержня слід зазначити сенсори, які використовують оксиди цинку і молібдену. Сенсор на основі наностержня ZnO проявив виключно високу чутливість до етанолу і сірководню [20, 21]

.Сенсор для визначення водню був розроблений на основі одного наностержня оксиду цинку [22]. Наносенсор мав високу селективність до H_2 при низькій чутливості до O_2 , CH_4 , CO і етанолу. Була запропонована технологія, що дозволяє легко переносити наностержні на інші речовини і розподіляти їх по поверхні. В роботі [23] дано опис і характеристика наносенсорів для УФ-випромінювання. Наностержні оксиду цинку синтезували з водного розчину гідротермальних методом. Запропонований метод синтезу наностержней ZnO дозволяє легко переносити зразок і створювати нові наносенсори для визначення газу і УФ-випромінювання. Що

стосується сенсорів, що включають в себе наноленти, найбільшу увагу дослідників привертають оксиди цинку, олова і ванадію [24]. В даний час досить широко використовуються сенсори на основі нанодротів з оксидів металів. Було показано [25], що нанодріт з In_2O_3 може служити хімічним сенсором для визначення NO_2 і NH_3 при кімнатній температурі.

Сенсор на основі кремнієвої нанодроту. Ідея вимірювання електричних характеристик нанодатчика використовується в безліч інших пристроїв. Наприклад, в сенсорі на основі кремнієвої нанодроту, конструкція якого зображена на рис. 1.2. Як відомо, кремній на повітрі окислюється, покриваючись шаром SiO_2 . Внаслідок цього змінюються його електричні характеристики, зокрема провідність. Якщо помістити окислений кремнієвий нанодріт в газове або рідке середовище, то на шар SiO_2 будуть осідати молекули газу або розчинених в рідкому середовищі речовин, що також змінює провідність наносенсорів. У загальному випадку зміна провідності малопередбачувана і залежить від типу і кількості обложених з середовища молекул. Однак якщо попередньо покрити окислений кремнієвий нанодріт спеціально підібраною речовиною, вийде датчик, що дозволяє вимірювати певну характеристику середовища і виявляти шукані молекули [17].

Рис. 1.2. Конструкція сенсора на основі кремнієвого нанодроту

Спосіб вимірювання сигналу електрохімічних сенсорів. Розглядаючи різні способи вимірювання аналітичного сигналу, електрохімічні наносенсори поділяють на:

- Амперометричні;
- Потенцеометричні;
- Кондуктометричні сенсори;
- Польові транзистори.

Амперометрія. Суть методу амперометрія полягає у вимірювання струму окислення або відновлення електроактивних частинок. У більшості випадків в ході експерименту на одиничному робочому електроді (або на пучку електродів), задається постійний потенціал щодо електрода порівняння. Спостережуваний струм виявляється пропорційним або об'єму концентрація електроактивних частин, або швидкості їх витрат або утворення в біокаталітичному шарі. Біосенсори діють на наступних хімічних реакціях. Глюкоза окислюється киснем повітря в активному центрі ферменту, також важливо зазначити, що відбувається відновлення кисню до перексида водню. Перексид водню селективно відновлюється на електроді.

Рис. 1.3. Схема надточного амперметра

Потенціометрія. Потенціометричні вимірювання складаються у визначенні різниці потенціалів в умовах найменшого струму або між робочим електродом і електродом порівняння, або між двома електродами порівняння, розділений напівпроникаючою мембранною. В якості транзьюсера, як правило, виступає іон-селективний електрод (ICE). Найбільш часто потенціометричні біосенсори розробляють на основі рН-електродів. Фундаментальна межа чутливості подібних пристроїв є чутливість транзьюсера. Чутливість іон-селективні потенціометричні мембранні

електроди, в тому число скляні рН електроди, польові транзистори.

Істотним недоліком усіх потенціометричних систем, заснованих на описаних принципах, є їх чутливість до буферної ємності розчину, що помітно обмежує їх застосування [26].

На входному пристрої перед хімічно чутливим шаром розміщуються мембрани (для підвищення вибіркової), які селективно пропускають частинки компонента який визначають. Речовина проходить крізь напівпроникну мембрану до селективного шару, де створюється аналітичний сигнал на компонент [27].

На основі таких наносенсорів розробляються сенсорні аналізатори, які є приладами для визначення речовини (при цьому речовини визначаються в залежності заданому діапазоні його концентрацій). Зауважимо, що до хімічних наносенсорів відносяться також біосенсиори.

Залежно від характеру відгуку (первинного сигналу), що виникає в чутливому шарі хімічних сенсорів, їх підрозділяють:

- електрохімічний (потенціометричний, кулонометричний та ін.);
- електричні (напівпровідникові на основі оксидів металів та ін.);
- магнітні (датчики Холла, магнітопорні напівпровідникові елементи і ін.);
- термометрический;
- оптичний (люмінесцентний, спектрофотометрический і ін.);
- біосенсиори (на основі різних біологічних матеріалів: Ферменти, тканини, бактерій, антигени, рецептори та ін.);
- та ін [27].

1.2. Оптичні наносенсиори

Спектр наноматеріалів які використовують в сенсорах досить різноманітний. До наноматеріалів можна віднести наступні: нанотрубки, наностержні, нанострічки, які використовуються в першу чергу в електричних та електрохімічних сенсорах, рідше в оптичних. Наночастинки, нанокластери, нанокристали, квантові точки, частіше використовуються у оптичних та біохімічних сенсорах (рідше в електрохімічних сенсорах).

Незважаючи на різноманіття існуючих наносенсорів, найбільш широке поширення отримали оптичні наносенсиори. Останні дозволяють здійснювати детектування дуже малої кількості речовини і також можуть бути адаптовані до аналізу і детектування великої номенклатури біологічних і хімічних об'єктів. В цьому напрямку лідируючі позиції займають наносенсиори та біосенсиори, дія яких заснована на спектроскопії поверхневого плазмонного резонансу (ППР) і гігантському комбінаційному розсіянні світла (ГКР). Незважаючи на те, що ГКР знаходяться на рівні лабораторних розробок конструкцій, вони мають певні переваги в порівнянні з ППР-наносенсорів. Наприклад, коливальний спектр кожної молекули індивідуальний і чутливість ГКР-методів не поступаються методам ППР, що дозволяє виробляти детектування і вивчати протікання біохімічних реакцій практично на рівні одиничних біомолекул без додаткової функціоналізації поверхні сенсора. Плазмони представляють собою колективні коливання щільності

заряду вільного електронного газу. На відміну від об'ємних плазмонів (коливання електронів провідності всередині іонної решітки кристала) поверхневі плазмони представляють собою поверхневі електромагнітні хвилі, вони поширюються в напрямку, паралельному межі поділу метал- діелектрик (метал-вакуум), і сильно локалізовані біля кордону розділу середовищ. В результаті такі хвилі опиняються вельми чутливими до будь-яких змін граничних умов, наприклад, до адсорбції молекул на поверхні металу [28]. Цю властивість по-поверхневих плазмонів дозволяє використовувати їх для детектування надмалих концентрацій різноманітних біохімічних з'єднань. Найпростішою системою, в якій можна видобувати поверхневі плазмони, є межа метал-діелектрик. Аналіз рівнянь Максвелла з відповідними граничними- умовами показує можливість існування тільки однієї розповсюдженної моди електромагнітного поля, яке і являє собою поверхневий квант. Діелектрична проникність металів є комплексною величиною, характерною особливістю якої є негативна величина її дійсної частини в ультрафіолетовому (УФ), видимому і в частині інфрачервоного (ІЧ) діапазону спектра. Для таких металів, як золото і срібло, комплексна частина діелектричної проникності має відносно невисокі значення в зазначеному спектральному діапазоні, тобто вона має слабе поглинання в матеріалі. Порушення поверхневих хвиль на межі метал-діелектрик можливо тільки при співвідношеннях між діелектричними проникностями даних матеріалів, що у видимому і ближньому ІЧ-діапазоні спектра виконується для таких металів, як золото, срібло, алюміній і мідь. Поверхневий квант є поперечною хвилею, тому його вектор напруженості електричного поля перпендикулярний межі поділу метал-діелектрик і напрямку його поширення. Напруженість електричного поля досягає максимуму на кордоні розділу метал-діелектрик і потім експоненційно загасає в металі, так і в діелектрику. Величина загасання поля залежить від довжини хвилі випромінювання і діелектричної проникності матеріалів. Для кордону розділу метал-аналіт глибина загасання складає десятки нанометрів, в результаті в наносенсорах на ППР здійснюється детектування молекул, що знаходяться тільки в тонкому приповерхневому шарі. Це дозволяє реалізувати високу чутливість і селективність, що істотно зменшить паразитний фоновий сигнал. Для збудження поверхневого плазмона на кордоні метал-діелектрик має виконуватися узгодження проекції хвильового вектора падаючого випромінювання паралельно кордону розподілу і вільного вектора поверхневого плазмона. Для досягнення узгодження хвильових векторів використовують згоджуючі пристрої, такі як призма, хвилевід або субхвильова решітка. Зазвичай для збудження поверхневих плазмонів використовують призмову схему Кречман (Рис. 1.4), в якій збуджуюче випромінювання проходить через призму з високим показником заломлення, відбиваючись від підстави призми, призводить до випромінювання еванесцентної хвилі (стояча хвиля у близькому полі що експоненційно затухає з відстанню) [29]. Хвиля проникає в тонку металеву плівку, нанесену на підставу призми, і збуджує приповерхневий квант. Узгодження хвильових

векторів схемі збудження здійснюється за допомогою зміни кута падіння випромінювання. Іншою схемою для ефективного збудження поверхневих плазмонів є хвилевід, наповнений бічну поверхню якого нанесена тонка плівка металу. Електромагнітне поле хвилеводної моди зазвичай сконцентроване в центральному шарі хвилеводу, але невелика його частина проникає як еванесцентна хвиля в шар з низьким показником заломлення. Коли світло досягає області хвилеводу з металевою плівкою, еванесцентна хвиля збуджує поверхневий квант на зовнішньому кордоні металевого шару. Аналогічний спосіб збудження поверхневих плазмонів заснований на використанні металевих субхвильових решіток. Цей метод використовує випромінювання, яке падає з діелектричного середовища на металічні ґрати. Дифраговане випромінювання може порушити поверхневий квант в тому випадку, коли проекція його хвильового вектора, паралельна поверхні решітки, фактично дорівнює хвильовому вектору поверхневого плазмона. У більшості ППР-наносенсорів які використовують зараз для збудження поверхневих плазмонів використовується призмовею схема, що отримала широке поширення внаслідок простої реалізації і можливості використання методів з різним типом модуляції. У найбільш часто використовують схему у якій пучок монохроматичного світла проходить через призму і падає на тонку металеву плівку, що знаходиться на її підставі, під резонансним кутом, який відповідає найбільш ефективному порушенню поверхневих плазмонів. Інтенсивність відбитого світла залежить від ефективності збудження поверхневих плазмонів і тому корелює з просторовим розподіленням показника заломлення поблизу поверхні металевої плівки. В сучасних ППР-сенсорах з допомогою ПЗС-камери відбувається реєстрація розподілу інтенсивності випромінювання, відбитого від робочого майданчика сенсора, що дозволяє збільшити продуктивність останнього.

Рис 1.4. Схема ППР – наносенсора на основі діелектричної призми (Схема Кречмана)

Сенсор засновані на використанні нанорозмірів організованих плівкових структур (плівки Ленгмюра-Блюджетт), застосовуються в оптичних сенсорах. Різноманіття наноматеріалів з дуже різними принципами дії і генерацій аналітичних сигналів, широке коло середовищ які аналізують і речовин які визначають – все це дуже ускладнює систематизацію даних о типах та принципах роботи оптичних наносенсорів. Тому у даному пункті спробую розглянути декілька основних видів наноматеріалів оптичних наносенсорів та принцип їх роботи [29].

Сенсорні наночастинки і квантові точки. В оптичних наносенсорах найбільш часто використовують нульмерні матеріали: наночастинки, нанокристали і квантові точки. Вони представляють собою сукупність декількох сотен або тисяч атомів або молекул, які мають розміри в декілька нанометрів, з дискретними рівнями енергії і одиничним електричним зарядом. Оскільки розміри таких наночастинок менші хвилі де Бройля електрона, вони здатні інтенсивно поглинати енергію електромагнітного

випромінювання у видимій чи ближній УФ-області електромагнітного спектра.

Рис. 1.5. Схема оптического наносенсора.

Наночастки благородних металів. Виникнення кольору у наночастинок благородних металів (Au, Ag) і іноді Cu і Al викликано ефектом локального поверхневого плазмового резонансу, обумовленого резонансом частоти падаючого світла (енергії фотона) з колективно (як один цілий заряд) осцилюючим вільними електронами металу, який визначає його провідність. Результатом цього ефекту є сильне збільшення поглинання і розсіювання електромагнітної енергії, виникнення яскравого забарвлення і інших незвичайних оптичних властивостей частинок металів, на чому ґрунтується їх застосування в оптичних сенсорах (Рис. 1.5). Колір таких частинок залежить від їх розміру, форми, природи матеріалу і фактично відсутній у даній речовини в звичайному стані. В порівнянні з барвниками інтенсивність поглинання і розсіювання світла наночастинками на кілька порядків вище [30]. Наприклад, розрахований молярний коефіцієнт поглинання часток золота діаметром 40 нм при довжині хвилі світла 530 нм дорівнює $7,7 \cdot 10^4$, в той час як для матеріалу який найбільш інтенсивно поглинає світло родаміну при цій же довжині хвилі тільки $1,2 \cdot 10^4$.

У 1996 році з'явилася перша робота по застосуванню золотих наночастинок для визначення олігонуклеотидів. Детектування засноване на залежності кольори наночастинок золота (або срібла) від локального коефіцієнта заломлення і діелектричних властивостей локального зовнішнього оточення, які визначаються моношаром щеплених до наночастинок, антитіл, які змінюються при взаємодії з аналітом. Хімічна модифікація наночастинок моношарами зазначених органічних або біоорганічних сполук обумовлює селективність детектування. У зв'язку з цим наносенсиори, засновані на ефекті поверхневого плазмового резонансу, широко використовуються в якості біосенсорів і розглядаються як перспективна альтернатива імуносенсорам. Найцікавіші методи, засновані на використанні в аналізі одиничної наночастинки. Оскільки поглинання світла знаходиться на рівні шуму і його заміряти не можна, застосовують спектроскопію резонансного розсіювання [31].

Ще один приклад - оптичний сенсор з використанням наночастинок в поєднанні зі спектроскопією комбінаційного розсіювання посиленою поверхнею для генерації вихідного сигналу. Так, якщо наночастинки золота покриті сріблом, то аналітичний сигнал зростає в 1014 раз, що було використано в біоаналізі. Наночастки застосовують для детектування з'єднань не тільки органічної або біохімічної природи, а й для визначення іонів металів, наприклад Pb^{2+} . Аналітичні можливості наночастинок золота або золота, покритого сріблом, реалізовані в електричних сенсорах для визначення ДНК на рівні фемтомолей. Ці ж наноматеріали, а також частки золота, покриті молекулами 6-ферроценілгексантиолу, або полімерні наночастинки, вкриті золотом, можна застосовувати і в електрохімічних

сенсорах. При цьому можливо не тільки кількісне визнання нуклеотидів на рівні піко- і атомолей, але і їх ідентифікація [31].

Квантові точки. Квантові точки являють собою нанокристали неорганічних напівпровідникових матеріалів діаметром 2-8 нм. Квантові точки застосовують в оптичних сенсорах, заснованих на явищі флуоресценції. Унікальні оптичні та електронні властивості квантових точок обумовлені суворими просто-ровими обмеженнями для збуджених електронів і дірок, існуючих в нанокристалах, і зміною інтенсивності рекомбінації електрон-дірка при взаємодії аналізуючої речовини з поверхнею нанокристалів. Чим менший розмір нанокристалів, що утворює квантову точку, тим ширше енергетична щільність між дискретними рівнями енергії квантової точки і тим коротше довжина хвилі флуоресценції. Наприклад, частининки CdSe розміром 2,5 нм світяться зеленим, а розміром 7 нм - червоним кольором. Їх основна перевага перед органічними барвниками складається в високій фотостійкості, можливості спрямованого регулювання довжини хвилі флуоресценції, малій напівширині спектрів флуоресценції (15-40 нм), високих квантових виходах, що обумовлює широке застосування квантових точок в оптичних сенсорах [32].

Інші наночастинки. Останнім часом в оптичних і електрохімічних сенсорах знайшли застосування наночастинки на основі діоксиду кремнію. Вони легко модифікуються різними мітками, в тому числі барвниками, стійкі як в водних, так і не водних середовищах. Це дозволяє визначати нуклеїнові кислоти на рівні пікомоль з лінійним динамічним діапазоном в чотири порядки.

Сенсорні наноплівки. До нанорозмірних плівок можна віднести плівки Ленгмюра-Блоджетт, одержувані перенесенням мономолекулярних шарів органічних молекул з поверхні рідкої субфазы на тверду підкладку. Таку плівку застосовують на поверхності хвилеводів в оптичних сенсорах. Вони мають наступні переваги:

- відносно високий відношення активної по-поверхні молекулярних шарів до їх загального обсягу;
- швидка дифузія молекул аналіту в об'єм плівки і малий час відгуку сенсорів;
- можливість контролю товщини плівки з точністю до однієї молекули;
- можливість поєднання шарів з різними аналітичними відгуками, а також шарів, що володіють проникністю тільки для певних іонів;
- висока однорідність плівки, що поєднується зі взаємно-спрямованою орієнтацією складових її;
- молекул і їх функціональних груп;
- можливість варіювання аналітичного діапазону сенсора шляхом зміни числа моношарів;

Серед оптичних наносенсорів, створених за плівковою технологією, одними з найбільш перспективних, що володіють високою чутливістю є люмінесцентні та сенсори, які функціонують за рахунок ефекту поверхневого

плазмового резонансу. Однак роботи в цьому напрямку практично відсутні. пропонується новий тип хвилеводних хімічних сенсорів з використанням таких плівок в якості активних покриттів [32].

1.3.Електронні наносенсори

Спосіб виготовлення наносенсорів, що полягає в тому, що на кремнієвій підкладці створюють діелектричний шар, на поверхні якого формують шар кремнію, з якого через маску травлення формують нанодріт з омичними контактами, що відрізняється тим, що травлення для формування нанодроту з омичними контактами заданих розмірів проводять в парах дифторида ксенону зі швидкістю $36 \div 100$ нм / хв, при температурі $5 \div 20$ ° с, протягом $0,3 \div 1,3$ хв, шар кремнію, з якого травленням формують нанопроволоку з омичними контактами, задають товщиною $11 \div 45$ нм, а в якості маски для травлення використовують маску полімеру поліметилметакрилату товщиною $50 \div 150$ нм. В сучасному світі наносенсори все частіше використовуються в різних сферах, особливо важливою є сфера медицини.

У всьому світі діабет є швидко зростаючою проблемою, яка управляється на індивідуальному рівні шляхом моніторингу і контролю рівня глюкози в крові для мінімізації негативних наслідків захворювання. Через обмеження в методах діагностики значні дослідницькі зусилля спрямовані на розробку вдосконалених методів вимірювання рівня глюкози. Нанотехнології вплинули на ці зусилля, збільшивши площу поверхні датчиків, поліпшивши каталітичні властивості електродів і надавши нанорозмірні датчики. Нанотехнології були включені в датчики глюкози, використовуючи два основних підходи. По-перше, датчики можуть бути сконструйовані з використанням макро- або мікомасштабних компонентів (таких як електроди, мембрани і допоміжне обладнання), але включають в себе або наноструктуровану поверхню, або наноматеріали в цю конструкцію. Наномасштабні властивості цих модифікованих систем мають ряд переваг, включаючи вищі площі поверхні (що призводять до великих струмів і більш швидкі реакції) і поліпшені каталітичні активності. Ці датчики, завдяки їх розміру, будуть імплантовані аналогічно поточної технології, якщо вони використовуються для безперервного моніторингу. Відповідно, ці датчики можуть відчувати ті ж недоліки, що і датчики струму, включаючи забруднення датчиків і зниження терміну служби датчиків в результаті реакції імунної системи на чужорідне тіло. По-друге, технології нанообробки можуть генерувати датчики глюкози, які є нанорозмірними у всіх вимірах. Ці датчики мають деякі переваги в порівнянні з традиційними датчиками для безперервного моніторингу: ці датчики будуть ін'єктувати, що може привести до більш легкого управління чутливістю системи, ніж до існуючого методу імплантації. Крім того, через невеликі розміри цих датчиків вони потенційно можуть уникнути реакції зовнішнього організму імунної системи і, отже, мати більш тривалий строк корисного використання. Однак ці датчики є радикальною зміною від датчиків постійного безперервного моніторингу, і в

цих системах мало клінічних даних, тому необхідні додаткові дослідження, перш ніж ці наносенсиори можуть бути корисні пацієнтам [33]

Визначальною характеристикою наноматеріалів є те, що вони мають щонайменше один структурний розмір близько 100 нанометрів або менше. Наноматеріали та наносенсиори дають деякі істотні переваги через їх невеликі розміри. Високі коефіцієнти площі поверхні / обсягу (що дозволяють більший сигнал, кращий каталіз і більш швидке переміщення аналізованого речовини через датчики), а також поліпшені оптичні властивості (флуоресценція квантової точки, гарт наночастинок золота, поверхневе посилення розсіювання Рамана) представляють значні переваги в порівнянні з макромасштабуючими матеріалами. Дослідники використовували ці властивості для підвищення точності, розміру, терміну служби і зручності використання сенсорів для лікування діабету. Наносенсиори, нарешті, наближаються до етапів комерційної та клінічної реалізації [34].

Наноматеріали доповнюють датчики струму. Найбільш поширеним застосуванням нанотехнологій для датчиків при діабеті є використання наноматеріалів для сприяння стандартним ферментативним електрохімічним виявленням глюкози. Включення наноматеріалів в ці датчики дає безліч переваг, у тому числі збільшення площі поверхні, більш ефективний перенос електронів від ферменту до електрода і можливість включення додаткових каталітичних стадій. Хоча докладне обговорення всіх можливих модифікацій стандартного електрода було б непомірно довгим, ми виділяємо останні досягнення, що демонструють діапазон можливостей для наноматеріалів в датчиках глюкози.

Вуглецева нанотрубка (ВНТ) являє собою сильно досліджену модифікацію ферментативного виявлення електродів глюкози, частково через можливість перенесення електронів ВНТ, а також великої площі поверхні. Електрод може бути замінений високопористими нановолокнами, на якому мобілізують глюкозооксидаза. Ця структура має набагато більш високу електронну площу поверхні, ніж електроди з масивного металу, і, відповідно, може знерухомити більше ферменту і генерувати великі сигнали. Інший підхід полягає в модифікації нанотрубок за допомогою електрохімічного медіатора, такого як ферроцен, для поліпшення перенесення електронів між ферментом і електродом.

ВНТ можуть бути з'єднані з іншими наноматеріалами або полімерами з утворенням нанокомпозитів для виявлення глюкози. Об'єднання ВНТ з додатковими наноматеріалами покращує такі аспекти, як каталітична активність. Нещодавно нанокомпозитні мембрани були виготовлені за допомогою шару пошарового вузла ВНТ і наночастинок золота. Аналогічні підходи також пов'язані з ВНТ з металевими наночастинками срібла, платиною або золотом / платиною, а також неметалами, такими як діоксид кремнію або композитами оксиду кремнію / оксиду заліза. Наноструктурні електроди можуть наносити мембрани ВНТ, такі як електроди з модифікованим оксидом алюмінію, модифіковані діоксидом кремнію, або нанотрубки титану (TiO₂). Інша форма наноструктурованого вуглецю,

графенових наночастинок використовувалася в якості платформи для підтримки наночастинок платинового золота або золота. Нанокompозити, виготовлені з нанотрубок і полімерів, таких як целюлоза, можуть служити в якості матриці для захоплення глюкозооксидази (GOx) на поверхню електрода.

Різні наноструктуровані електроди забезпечують поліпшення в порівнянні зі звичайними макроструктурованими електродами. Для виявлення глюкози використовували оксид цинку, розгорнутий як нанодроти і масиви нанотрубок. Масиви нанодротів, виготовлені з рутенію і золота, збільшили площу поверхні і поліпшили електрохімічний опитування в порівнянні зі звичайними електродами. На додаток до створення нанорозмірних об'єктів на поверхні електрода наноструктура може генеруватися наночастинками. У мембранах використовувалися наночастинки золота, платини і паладію для сприяння переносу електронів і збільшення площі поверхні датчика.

Магнітні наночастинки, звичайно зроблені з оксиду заліза, також використовувалися для датчиків глюкози. Ці частинки можуть бути об'єднані з іншими системами, такими як ВНТ або використані самі по собі. Магнітна природа цих наночастинок спрощує збірку мічених GO_x наночастинок на електроді, а також дозволяє створювати проводять дроти наночастинок на поверхні електрода. В обох цих прикладах частки притягувалися до поверхні електрода з використанням магнітних полів, що підкреслює одна перевага використання магнітних наночастинок при виготовленні вузлів електродів наночастинок.

Наноструктуровані полімери можуть поліпшити розвиток датчиків глюкози. Порожні сфери провідного полімеру можуть бути використані для перенесення електронів з GO_x на електрод. Провідні полімерні електроди можуть бути використані за методом, аналогічним іншим.

В одному випадку поверхня електрода була покрита високовпорядкованим поліаніліновими нанотрубками, які GO_x іммобілізовані в трубах.

Використання полімерів вводить ряд різних електрохімічних властивостей, включаючи роботу при різних потенціалах. Використання різних потенціалів допомагає звести до мінімуму електрохімічні перешкоди від звичайних електроактивних сполук в крові (наприклад, ацетамінофен, аскорбінову кислоту і сечову кислоту), які можуть викликати неспецифічні сигнали зі стандартними методами електрохімічного детектування [35]. Оскільки метою досліджень щодо поліпшення сенсорів є допомога пацієнтам з діабетом, важливим фактором, який слід враховувати при оцінці датчиків нанометрів, є те, чи працюють вони в клінічних зразках. Всі обговорювані датчики, як мінімум, були протестовані в буферній системі з глюкозою; Багато з них були протестовані за допомогою інтерференцій; І більшість з них краще, ніж стандартні датчики, в результаті використання наноматеріалів. Однак мало хто був випробований в клінічних зразках (тобто крові або сироватці). Тестування в клінічних зразках є лише першим кроком у доведенні корисності застосування наноматеріалів, і дуже мало досліджень

було проведено, щоб продемонструвати економічно ефективне збільшення позитивних характеристик у порівнянні зі стандартним підходом до виявлення глюкози. Наноматеріали для прямого окислення глюкози елементи біологічного розпізнавання зчеплення з електрохімією підвищують селективність і чутливість датчиків і пояснюють як популярність цього підходу, так і комерційний успіх датчиків на основі білків. Незважаючи на ці переваги, існує кілька недоліків для датчиків, заснованих на біологічному розпізнаванні, в тому числі за найнижчою стабільністю в порівнянні з синтетичними системами. В результаті цього обмеження багато дослідницькі групи зосередили увагу на розробці аналізів виявлення глюкози, які не покладаються на білок для розпізнавання і, як результат, можуть мати більш тривалий термін зберігання.

Однією з найбільш вивчених областей в неферментативних датчиках глюкози є виявлення окислення глюкози безпосередньо на електроді. Цей метод також має кілька обмежень, таких як повільна кінетика реакції і потреба у великій доданому потенціал, що знижує специфічність. Наноматеріали допомогли подолати ці обмеження і тим самим дозволили розробити датчики глюкози прямого окислення в якості заміни для датчиків біологічного розпізнавання.

Недавній прогрес в цій області можна охарактеризувати на основі наноматеріалів, використовуваних в датчиках. Виявлення глюкози було продемонстровано з використанням нанодротів міді і міді оксиду, пористих плівок, а також нанокристалів і наностержней. Наноструктуровані оксид міді / оксалат міді також використовувалися. Однак виявлення прямого окислення глюкози не вимагає міді. Наночастки, що складаються зі срібла, золота, нікелю і нікелю / паладію та інших наноструктур, таких як нанодропи золота, нанокомпозити гідроксиду нікелю, алмазні наностержні, леговані бором і нанопористі мережі платини / свинцю. Нарешті, включення вуглецевих наноматеріалів в конструкції датчиків покращує характеристики **датчика. Інші електрохімічні методи виявлення.** Датчики на основі наноматеріалів також можуть бути розроблені для виявлення глюкози шляхом зміни рН або заряду, часто за допомогою польового транзистора (FET). Ці пристрої вимірюють властивості наноматеріалу (наприклад, провідності), на які впливають заряди поблизу поверхні датчика або рН розчинника. У міру зміни концентрації глюкози заряд поблизу поверхні або рН змінюється або в результаті ферментативної реакції, або конкурентного зв'язування, змушуючи датчик як змінюється вимірюваної властивості. Це дозволяє непряму кількісну оцінку концентрації глюкози, хоча зміни рН в об'ємному розчині можуть впливати на вимірний відповідь.

Розкладання глюкози, що каталізує GOx, знижує рН розчину, виділяючи іони водню, і генерує негативні заряди шляхом утворення іона глюконату.

Risveden і його колеги використовували польовий виборчий іонно-чутливий польовий транзистор (RISFET) для визначення генерації глюконату для кількісної оцінки концентрацій глюкози. RISFET фокусує глюконат між



чутливими електродами, а збільшення струму пропорційно кількості присутньої глюкози.

На додаток до методів, заснованих на опорі і провідності, для виявлення глюкози можуть використовуватися інші електронні вимірювання. У присутності глюкози зміщення декстрану з ConA, іммобілізованих на електроді, покритому золотими наночастинками, змінює ємність на електроді. Наноматеріали та технології нанообробки, використовувані в цих сенсорних архітектурах, покращують чутливість, а також забезпечують надзвичайно низькі межі виявлення. Хоча вони занадто низькі для застосування в прямих клінічних зразках, вони можуть бути корисними в інших сценаріях тестування або в поєднанні з методами збільшення робочого діапазону до фізіологічних рівнів.

Флуоресцентні полімерні наносенсиори електрохімічні технології виявлення (рис1.3.1) представляють собою значну частину досліджень з виявлення глюкози і домінують в області комерційно доступних датчиків. Однак для безперервного моніторингу датчики на основі флуоресценції мають ряд переваг. Головною з них є здатність оптично допитувати датчики через шкіру, а не імплантувати електродний систему. Цей підхід часто включає в себе «розумне татуювання» для пацієнта, оскільки датчики будуть імплантовані в шкіру пацієнта, подібно до звичайних тату [36]. Однак, на відміну від звичайних татуювань, ці розумні татуювання були б тимчасовими і потребують заміни в масштабі часу від декількох тижнів до декількох місяців, щоб пояснити міграцію датчика і втрату сигналу через деградацію.

Рис 1.6. Схематичні діаграми різних конструкцій люмінесцентних датчиків наночастинок

- а. датчик полімерної наночастинки з флуоресцентними індикаторними барвниками;
- б. Іонна кореляція датчик наночастинок;
- в. Хромілюмінесцентний датчик наночастинок;
- г. Полімерні наночастинки датчик з інкапсульованим білком;
- д. Датчик полімерної наночастинки на основі FRET резонансної передачі енергії флуоресценції;
- е. FRET Fluorescence Resonance Energy Transfer (Резонансна передача енергії флуоресценції) сенсором на основі квантової точки [37].

Датчики змінюють властивості флуоресценції у відповідь на рівень глюкози в крові, і це зміна може бути прочитано за допомогою оптичного опитування через шкіру. Цей метод дозволить усунути або зменшити потребу в пацієнтах приймати зразки крові, дозволяючи збирати дані більш безперервним чином. Це також мінімізує шанси на зараження на сайті імплантації і дозволяє уникнути інших ускладнень імплантованих пристроїв, таких як освіта капсул і супроводжує зниження перенесення глюкози.

З цією метою були розроблені різні наносенсорні технології з використанням сигналів флуоресценції. Кілька таких датчиків засновані на полімерних наносенсорів, для розпізнавання глюкози. Флуоресцентні наносенсиори також були розроблені на основі гідрофобних полімерів.

Майбутня робота повинна бути спрямована на те, щоб перевести чутливість цієї технології в фізіологічний діапазон. Ці підходи «розумного татування» - це великий відхід від обох електрохімічних датчиків глюкози, а також від електрохімічних підходів на наноматеріалах. Вони забезпечують здатність вимірювати рівень глюкози через шкіру, забезпечуючи безперервний моніторинг з менш інвазивним підходом. Крім того, багато хто з цих датчиків були б неможливі без наноматеріалів або технологій нанообробки. З використанням нанотехнологій деяких датчиків також може уникнути ефектів імунної системи, а також полегшити можливу ін'єкцію, хоча обидва ці атрибути потребують майбутніх лабораторних і клінічних досліджень. Ця категорія датчиків демонструє можливості в просуванні датчиків глюкози з використанням нанотехнологій.

Квантові точки в датчиках глюкози. Крім використання наноматеріалів для інкапсуляції компонентів датчика, наноматеріали можуть бути функціональними агентами в архітектурі датчика. Напівпровідникові квантові точки (КТ) мають чудові оптичні властивості для використання в датчиках, такими як вузькі піки флуоресценції і мінімальне фотознебарвлення. Однак самі КТ не взаємодіють з глюкозою і, отже, не мають невід'ємною здатності розпізнавання і повинні бути пов'язані з елементом розпізнавання для успішної реалізації [37].

Висновки до розділу 1

В даному розділі було проведено огляд різних типів наносенсорів. Як показує аналіз літератури, в даний час дослідження в області наносенсорів інтенсивно розвиваються. Їх стимулюють швидкий розвиток нанотехнологій, створення нових наноматеріалів, включаючи нанокompозити, а також широкий спектр практичних завдань, які успішно вирішуються за допомогою наносенсорів.

Перевагами оптичних наносенсорів є:

- висока чутливість;
- висока швидкість відгуку;
- можливість безконтактного виявлення;
- висока перешкодозахищеність;
- нечутливі до електромагнітних полів (НЕ оптична частота);
- нечутливі до радіаційним полям;
- здатність передавати аналітичний сигнал без спотворення на великі відстані (наприклад, по оптоволокну);
- зручність мультиплексування сигналів;
- висока щільність передачі даних;
- стійкість до шкідливих впливів навколишнього середовища;
- зручність застосування інтегральної технології.

Основними недоліками оптичних хімічних сенсорів є: досить висока, хоча і селективна чутливість до світлових перешкод, а також певна схильність до впливу температури (в разі використання напівпровідників при виготовленні сенсора). Датчики на основі інтегрально-оптичних хвилеводів

можуть знайти застосування, наприклад, в системах контролю якості повітря. На мою думку є хороша перспектива використання датчиків цього типу для дослідження також речовин, розчинених в рідинах, наприклад, в біомедичних, фізико-хімічних і екологічних дослідженнях. Серед оптичних наносенсорів, створених за плівковою технологією, одними з найбільш перспективних, що володіють високою чутливістю є люмінесцентні та сенсори, які функціонують за рахунок ефекту поверхневого плазмового резонансу. Однак роботи в цьому напрямку практично відсутні. пропонується новий тип хвилеводних хімічних сенсорів з використанням таких плівок в якості активних покриттів. Провівши аналіз наукової літератури щодо наносенсорів, для подальшої роботи було обрано частку TiO_2 .

2. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЛАЗЕРНОГО ПІНЦЕТА

2.1. Принцип дії лазерного пінцету

Світлові сили були передбачені Ньютоном більше трьохсот років тому. Вперше ці сили були теоретично підтверджені Максвеллом в 1873 р. і базувалися на його електромагнітній теорії. Саме він і назвав цю силу радіаційною силою або силою радіаційного тиску (англ. radiation force, radiation pressure). Знаючи, що імпульс світла змінює свій напрямок при проходженні через сферичну частинку, Максвелл припустив, що частинка буде піддаватися впливу сили відповідно до закону збереження імпульсу.

В 1968 р доктором В.С. Летоховим (Інститут спектроскопії РАН) була теоретично показана можливість поляризації і захоплення нейтральних частинок (атомів) в неоднорідних полях, породжуваних лазерним випромінюванням. причому світлове випромінювання має задовольняти ряд вимог, зокрема мати частоту, яка збігається з частотою власних коливань електронів на своїх орбітах. Інакше фотони будуть поглинатися електронами, а атом не отримає імпульсів гальмування. Використовуючи ефект Доплера, можна підібрати частоту лазерного випромінювання таким чином, що фотони будуть поглинатися (сприйматися) тільки атомами, що рухаються назустріч світлового випромінювання. Через кілька років американський фізик Артур Ашкін запропонував конструкцію лазерної пастки для нейтральних частинок, яка пізніше була реалізована. Подальший розвиток цих робіт здійснювали дослідники з Стенфордського Університету під керівництвом професора С. Чу, яким вдалося створити установку для переміщення мікрооб'єктів. Ідеологія, втілена в цих установках отримала назву «laser (optical) tweezers - лазерний (оптичний) пінцет». В 1997 р. Нобелівський комітет присудив премію Стівену Чу (Станфордський університет), Уільяму Філіпсу (Національний інститут стандартів і технології США, штат Меріленд) і Клоду Коен-Таннуджи (Вища нормальна школа і Коледж де Франс в Парижі) за розробку методів лазерного охолодження і утримування атомів.

Лазерне переміщення можна проаналізувати двома методами, використовуючи пристрій хвильової оптики для великих частинок (діаметр частинки набагато більший довжини хвилі світла $d \gg \lambda$) і наближення електричного диполя для релеївських частинок ($d \ll \lambda$).

На частинку будуть в основному діяти дві сили світла : сила світлового тиску і градієнтна сила. Сила світлового тиску виникає внаслідок відбиття світла від частинки, а градієнтна сила обумовлена заломленням світла в частинці. В 3 розділі будуть проведені розрахунки градієнтної та розсіювальної сили відповідно до параметрів запропонованої моделі лазерного пінцету.

У зв'язку з тим, що оптичні сили чутливі до малих збуджень різних параметрів захоплення, таких, наприклад, як властивості частинок і розчинника, теоретичний опис ніколи не замінить прямі вимірювання. Порівняння експерименту і моделі може також виявити присутність інших сил. Такою силою, наприклад, є радіометрична сила. Вона викликана тим, що молекули розчину, що знаходяться близько освітленої сторони частинки, мають більші імпульси, ніж ті, які знаходяться за частинкою. Таким чином, молекули, що знаходяться біля освітленої сторони мікрочастинки, діють на неї з більшими силами, ніж ті що знаходяться з неосвітленого боку.

Частинка в лазерному промені. Частинка, розміщена в лазерному промені, набуває індукованого дипольного моменту (аналогічно тому, як це відбувається з атомом або молекулою, які потрапляють в неоднорідне електромагнітне поле). У зв'язку з тим, що розподіл інтенсивності в поперечному перерізі лазерного променя неоднорідне, інтенсивність оптичного випромінювання на осі пучка вище, ніж на периферії, тому під дією градієнта інтенсивності випромінювання частинка зтягується в осьову область лазерного пучка. Можна теоретично довести, написавши рівняння для сили Лоренца, що сила, яка діє на частинку, залежить від здатності частинки поляризуватися і спрямована в бік збільшення напруженості поля. Дослідження явища взаємодії лазерного випромінювання з мікро- і нанооб'єктами пов'язане з необхідністю враховувати співвідношення між довжиною хвилі випромінювання і розміром об'єкта. З електродинаміки відомо, що при вивченні процесів розсіювання електромагнітних хвиль на матеріальних об'єктах, існують два граничних випадки. Перший - режим розсіювання Мі, коли довжина хвилі випромінювання набагато менше розмірів частинки і можна використовувати наближення геометричної оптики. Другий – коли довжина хвилі набагато більше розмірів об'єкта. Якщо розмір частинки менше довжини хвилі електромагнітного випромінювання (релеївське розсіювання), то її можна розглядати як точковий диполь в електромагнітному полі. Умова захоплення оптичним випромінюванням мікрочастинок, розміри яких можуть бути кілька десятків мікрон, описуються режимом Мі-розсіювання. Оскільки показник заломлення частинки зазвичай вище, ніж у навколишнього середовища, тому заломлені промені відхиляються ближче до її осі, змінюючи напрямок свого поширення. Згідно із законом збереження імпульсу повинна виникнути сила, яка компенсує це відхилення променя (воно еквівалентно передачі імпульсу частинці або тиску світла). Якщо показник заломлення частинки буде менше показника заломлення середовища, градієнтна сила буде направлена від осі пучка, і частинка буде виштовхуватися з нього. Як тільки частинка опинилася у

фокусі лазерного пучка, її можна рухати разом з лазерним променем. За допомогою оптичного пінцета можна пересувати частинки розміром від 10 нм до 10 мкм і збирати з них різні структури. Очевидно, що для діелектричних частинок, через невелике значення величини діелектричної проникності, ця сила менше, ніж для металевих частинок.

Що стосується розмірів частинки, то, чим менше частинка, тим менша кількість атомів вносять свій внесок в індукований дипольний момент і тим менше її здатність до поляризації, а значить, і менша сила, яка діє на частинку, тобто для менших частинок з великою діелектричною проникністю необхідні сильні поля, щоб утримати ці частинки в пастці лазерного пінцета. Тому потужність лазера, потрібна для захоплення діелектричних частинок, зростає зі зменшенням їх розміру [38].

Розгляд роботи оптичного пінцета в наближенні Релея. Під дією зовнішнього електричного поля в діелектричних мікрооб'єктах індукується дипольний момент. У випадку, коли діаметр захопленої в пастку частинки значно менше довжини хвилі світла, задовольняється умова розсіювання Релея, і частинку можна розглядати як точковий диполь, розташований в неоднорідному електромагнітному полі. Сила, що діє на діелектричну частинку в наближенні точкового диполя, визначається силою Лоренца: де E і B – вектори напруженості електричного і магнітного полів відповідно, p – індукований в частинці диполь. Перший доданок визначається взаємодією диполя з неоднорідним електромагнітним полем сфокусованого лазерного пучка. Другим членом можна знехтувати, так як він є похідною за часом величиною, яка лінійно пов'язана з вектором Пойнтінга. При цьому вважається, що потужність лазера не змінюється з часом, тому середнє значення похідної цієї величини дорівнює нулю.

Важливо відзначити, що в цьому випадку повна сила Лоренца, що діє на частинку радіусом в середовищі з показником заломлення n_m , може бути розділена на дві компоненти. Першу традиційно називають градієнтною силою. Вона пропорційна градієнту інтенсивності лазерного випромінювання. Градієнтна сила визначається взаємодією диполя з неоднорідним електромагнітним полем:

де α характеризує здатність сфери поляризуватись, причому

Видно, що градієнтна сила спрямована у напрямку градієнту електромагнітного поля, тобто в область найбільшої інтенсивності світла в центрі перетяжки пучка, в разі, коли $m > 1$. Друга складова сили пов'язана з ефектом розсіювання лазерного випромінювання і пропорційна інтенсивності світла, причому вона спрямована вздовж напрямку поширення лазерного пучка. Ця сила визначається поглинанням і перевипромінюванням світла точковим диполем. Для частинки з радіусом $a \ll \lambda$ ця сила може бути записана як

де I – інтенсивність падаючого на частинку випромінювання, σ – переріз розсіювання частинки, n_m – показник заломлення середовища, C – швидкість світла у вакуумі, m – відношення показника заломлення частинки до

показника заломлення середовища n_p/n_m , λ - довжина хвилі випромінювання лазера, що формує пастку. Переріз розсіювання можна знайти з формули

Стабільне захоплення мікрочастинки в однопроменевому оптичному пінцеті можливо, коли відношення градієнтної сили до сили, пов'язаної з розсіюванням, більше одиниці для положення з максимальним значенням градієнта інтенсивності. Для гауссового пучка з розміром фокальної плями ω ці умови досягаються при аксіальному положенні об'єкта тобто умову стабільного оптичного захоплення можна записати в такий спосіб:

Важливо підкреслити, що при зміщенні захопленого мікрооб'єкту з центру пастки на нього починає діяти повертаюча сила оптичного пінцета. На даному принципі базується фотонно-силова мікроскопія.

Розгляд роботи оптичного пінцета в рамках геометричної оптики. Коли розмір мікрочастинки d багато більше довжини хвилі λ лазерного випромінювання нехтують дифракційними ефектами і використовують закони геометричної оптики, враховуючи при цьому розсіювання та градієнтні сили.

Лазерне випромінювання має високу степінь просторової когерентності, тому лазерний пучок можна сфокусувати в пляму діаметром порядку декілька мікрометрів. Неоднорідний розподіл електромагнітного поля в перетягуванні жорстко сфокусованого лазерного пучка формує ефективну потенційну яму для частинок, що знаходяться поблизу перетяжки. Мікрочастинка, показник заломлення якої перевищує показник заломлення навколишнього середовища, при попаданні в область перетяжки лазерного пучка заломлює і розсіює падаюче на неї випромінювання (рис. 2.1).

Рис. 2.1. Ілюстрація принципу роботи оптичного пінцета: F - повертаюча сила при зміщенні частинки перпендикулярно осі падаючого оптичного пучка (а), паралельно цій осі (б, в), p , p' – сумарні імпульси світла до і після розсіювання і заломлення світла на мікрочастинці відповідно [38].

Якщо прозора мікрочастинка знаходиться в центрі перетяжки пучка, то напрямок і величина сумарного імпульсу світла після проходження світлового пучка через частинку не змінюються, вона знаходиться в положенні рівноваги (рис. 1.7а). Якщо ж мікрочастинка зміщується в будь-якому напрямку щодо центру перетяжки (рис. 1.7б та рис. 1.7в), відбувається зміна напрямку сумарного імпульсу світла після заломлення і розсіювання на частинці. Згідно закону збереження імпульсу виникають діючі на мікрочастинку сили, які повертають її в становище рівноваги. У рівноважному стані, тобто коли мікрочастинка знаходиться в центрі перетяжки лазерного пучка, рівнодіюча цих сил дорівнює нулю. Якщо ж мікрооб'єкт має менший в порівнянні з навколишнім середовищем показник заломлення (наприклад, повітряна кулька в воді), то під дією лазерного пучка вона буде виштовхуватися з перетяжки. Також важливо враховувати, що можливі ефекти відбивання і поглинання світла в частинці. Це призводить до виникнення сили, пропорційної інтенсивності падаючого на частинку

світлового потоку і спрямованої уздовж його поширення. Якщо досліджувана частинка недостатньо прозора на довжині хвилі використовуваного лазерного випромінювання, вона буде виштовхуватися з оптичної пастки, ефекту оптичного захоплення не відбуватиметься.

Розрахунок сил оптичного захоплення для частинок розміри яких можна порівняти з довжиною хвилі. На практиці часто зустрічаються об'єкти дослідження, розміри яких суворо не підходять під умови розсіювання Релея або наближення геометричної оптики – розміри цих об'єктів можна порівняти з довжиною хвилі лазерного випромінювання. Більш того, далеко не завжди досліджувані об'єкти мають сферичну форму. Для розрахунку сил, що діють на такі об'єкти в оптичній пастці, використовують метод, запропонований в роботах. У цих роботах розглядається випадок, коли розмір досліджуваних частинок і довжина хвилі лазерного випромінювання мають один порядок величини, а сама частинка може мати несферичну форму. Наближення плоских хвиль при вирішенні задачі розсіювання світла на частинці у разі, коли вона знаходиться в перетяжці лазерного пучка, не вірно. Картина розсіювання на захопленій частинці залежить від її положення всередині пучка. Для точного рішення рівнянь Максвелла і розрахунку картини розсіювання використовується метод *T*-матриць, який полягає у встановленні зв'язку між хвилею, що падає на частинку, і розсіяною хвилею.

2.2. Принципова схема установки оптичного пінцета

Існує безліч різних реалізацій установок оптичного пінцета. Найпростішою і поширеною модифікацією є установка однопроменевого оптичного пінцета, тобто всередині зразка є одна оптична пастка. Принципова схема такої експериментальної установки оптичного пінцета приведена на рис. 2.1.

Рис. 2.1. Принципова схема установки оптичного пінцета: 1 - лазер, 2 - лінзи формування пучка, 3 - діелектричні дзеркала, 4 - об'єкти, 5 - предметний столик, 6 – освітлювач, 7 - окуляр, 8 – цифрова камера.

Світло від лазера (1) проходить через формувач пучка (2). Таким чином пучок розширюється, відбивається від діелектричного дзеркала (3), підбраного під довжину хвилі лазера, і надходить на вхід об'єктива з великою числовою апертурою (4). Для ефективного захоплення досліджуваних об'єктів насамперед необхідно досягти найбільшого фокусування лазерного променя. Для цього використовуються об'єктиви з великою числовою апертурою. Кювету з досліджуваним зразком (5) поміщається на предметний столик, що дозволяє переміщати зразок щодо лазерної перетяжки за трьома напрямками. Світло від освітлювача (6) проходить через кювету зі зразком, потім збирається об'єктивом (4), проходить майже без відображення діелектричне дзеркало (3) і за допомогою окуляр (7) направляється на цифрову камеру (8). Пристрій для формування пучка (2) в найпростішому випадку являє собою колімуючу систему лінз, налаштовану таким чином, щоб діаметр лазерного променя збільшувався до розмірів вхідного отвору об'єктива. Це необхідно для створення максимально можливого при даному об'єктиві градієнта електромагнітного поля (тобто жорсткої перетяжки

лазерного пучка). У більш складних експериментах необхідно мати велику кількість одночасно працюючих пасток. Цього можна досягти, використовуючи один лазерний пучок, який проходить через акусто-оптичний модулятор або дефлектор. За допомогою цих пристроїв лазерне випромінювання можна розділити в часі на кілька променів, а за допомогою дифракційних оптичних елементів - розбити на кілька променів в просторі. Також можна зібрати багатопроменевий оптичний пінцет, використовуючи кілька лазерів з різною довжиною хвилі або розлучених по поляризації випромінювання для запобігання інтерференції.

На рис. 2.2 показана розроблена структурна схема пристрою.

Рис. 2.2. Структурна схема лазерного пінцета.

Розглянемо принцип роботи пристрою за даною схемою (рис. 2.2).

Для живлення будь-якого лазерного діода використовуємо драйвер, який допоможе безпечно жити його, формуючи постійний струм.

Випромінювання лазерного діода формується коліматором у паралельний пучок. З виходу коліматора пучок потрапляє на світлоділильну призму, яка спрямовує його на мікрооб'єкти з великою числовою апертурою. Мікрооб'єкти фокусує лазерне випромінювання в кювету з рідиною (водою) та досліджуванним об'єктом (наночастинкою).

Для спостереження оптичного захоплення частинки використовуємо розсіяне на ній світло, яке потрапляє на світлоділильну призму. З цієї призми один пучок потрапляє на окуляр і фокусується на чутливу матрицю цифрової камери, яка підключена до комп'ютера. Інший пучок зі світлоділильної призми потрапляє на фотодіод. Сигнал с фотодіоду потрапляє на НЧ підсилювач, в потім підсилений сигнал подається на аналого-цифровий перетворювач (АЦП) і перетворений цифровий сигнал потрапляє до комп'ютера.

Однопроменева схема лазерного пінцета, як правило, складається з наступних частин:

1. Лазера з жорстко сфокусованим лазерним променем, за допомогою якого проводиться захоплення об'єктів.

2. Трикоординатний столик, що дозволяє плавно переміщати зразок щодо точки фокусування лазерного променя в трьох взаємно перпендикулярних напрямках з мікрометричною точністю.

3. Система спостереження за експериментом на основі мікроскопа з великим збільшенням. Для фокусування лазерного променя використовується об'єктив мікроскопа, а для спостереження за об'єктом служать як об'єктив мікроскопа, так і окуляр, що входить в його схему.

2.3. Сили, які діють на діелектричну наночастинку біля перетяжки лазерного пучка

Описуючи явище взаємодії лазерного випромінювання з мікро- і нанооб'єктів, необхідно звертати увагу на те, як співвідносяться розміри об'єкта з довжиною хвилі випромінювання. Коли довжина хвилі випромінювання менше розмірів частинки і можна використовувати наближення геометричної оптики. В основі роботи оптичної пастки лежить

закон збереження імпульсу. На частку, яка знаходиться в пучку лазера, діють радіальні сили світлового тиску. Звідки беруться ці сили? Розглянемо два променя, які падають на частку симетрично щодо її горизонтальній осі. Показник заломлення частинки вище, ніж у навколишнього середовища, тому заломлені промені відхиляються ближче до її осі, змінюючи напрямок свого поширення. Згідно із законом збереження імпульсу повинна виникнути сила, яка компенсує це відхилення проміння (воно еквівалентна передачі імпульса частки або тиску світло). Оскільки інтенсивність лазерного випромінювання в профілі пучка не однакова, а зазвичай має гауссівський розподіл, то і сили, що діють на частку, будуть різними за величиною. Якщо показник заломлення частинки вище показника заломлення середовища, результуюча сила буде напрямлена в сторону осі пучка і частка буде затягуватися в цю область.

Якщо розмір частки менше довжини хвилі електромагнітного випромінювання (Релеєвское розсіювання), її можна розглядати як точковий диполь в електромагнітному полі (ЕМП). Вміщена в ЕМП лазера частка набуває індукований дипольний момент (аналогічно тому як це робить атом або молекула, потрапивши в неоднорідне ЕМП). Відомо, що інтенсивність світла на осі пучка вище, ніж на периферії. Під дією градієнта електромагнітного поля частинка затягується в область фокуса лазерного пучка, де інтенсивність поля (або квадрат напруженості) максимальна, що відповідає нормальному або гауссовському розподілу). Це можна показати теоретично, виписавши рівняння для сили Лоренца, зв'язок напруженості ЕП і індукції МП в біжучому електромагнітній хвилі і закон Фарадея. В результаті отримаємо, що сила, що діє на частинку, залежить від поляризуємості частки і спрямована в бік збільшення напруженості поля [39].

Результуюча сила, що діє на частинки при релеєвському розсіянні, можна також розкласти на дві складові: градієнтну і розсіюючу. Розсіююча сила виникає в результаті поглинання і перевипромінювання світла електричного диполя. Вона пропорційна інтенсивності лазерного пучка і збігається за напрямком з потоком енергії в ньому. Градієнтна сила виникає в результаті взаємодії індукованого дипольного моменту з неоднорідним полем світлової хвилі. Градієнтна сила прямо пропорційна градієнту інтенсивності. Її напрямок залежить від ставлення показників заломлення частинки і середовища. Взаємозв'язок між діелектричної проникністю частки і поляризуємостю її атомів або молекул добре відома і описується формулою Клаузіуса-Моссотті (для оптичного діапазону вона переходить в формулу Лоренц-Лоренца, в якій враховуються тільки зміщення електронів з положення рівноваги [40]):

Очевидно, що для діелектричних частинок, через малість величини діелектричної проникності, ця сила менше, ніж для частинок металевих. Що стосується розмірів частинки. Чим менша частинка, тим менше атомів вносять свій внесок в індукований дипольний момент. Тим менше її здатність до поляризації, а значить, і менше сила, яка діє на частинку. Тобто для менших частинок з великою діелектричною проникністю необхідні сильні

поля, щоб утримати ці частки в пастці лазерного пінцета. Потужність лазера, яка необхідна для полону діелектричних частинок, зростає зі зменшенням їх розміру.

При порівнянні з діелектричними частинками такий же розмір, золоті поляризуються сильніше (обумовлено високою величиною діелектричної проникності), а значить для їх утримання оптичного пінцета потрібно більш сильні поля. Для того щоб знизити потужність лазерних джерел для утримання металевих наночастинок, можна спробувати змінити іммерсійну рідину, в якій знаходяться частинки. Зі збільшенням показника заломлення іммерсійної рідини жорсткість пастки зростає, це означає, що можна буде використовувати менш потужні лазери, але при цьому утримувати частку пінцетом з тією ж силою [41]. Слід зазначити, що в полях лазерів безперервної дії використання сильно поглинаючих металевих частинок призводить до значних теплових ефектів.

Розгляньмо умови захоплення перетяжкою лазерного пучка з довжиною хвилі λ та потужністю P сферичної діелектричної частинки з показником заломлення n та радіусом a яка знаходиться у рідині з показником заломлення n_0 . Нехай (x_0, y_0, z_0) – координати перетяжки лазерного пучка (пастки лазерного пінцета), (x, y, z) – координати частинки, вісь z декартової системи координат співпадає з віссю лазерного пучка, а вісь y спрямована вгору (рис. 3.1).

На освітлену рухому частинку діють п'ять сил – сила тяжіння F_g , сила Архімеда F_{Ar} , розсіювальна сила F_{sc} (тиск світла), градієнтна сила та сила Стокса F_{St} (сила тертя), рівнодійною яких є сила F , яку подамо її складовими вздовж осей x , y та z :

Рис. 2.3 Сили, які діють на частинку біля перетяжки лазерного пучка.

Рівнодійну сили тяжіння та сили Архімеда можна знайти за формулою:

де ρ – густина частинки, ρ_0 – густина рідини, g – напруженість гравітаційного поля.

Розсіювальна сила може бути подана як:

де k – хвильове число, c – швидкість світла у вакуумі, S – вектор Пойнтинга [42].

Модуль вектора Пойнтинга заміняємо інтенсивністю лазерного пучка: де за радіусу перетяжки w_0 інтенсивність в її центрі дорівнює [18] а радіус пучка на відстані z від перетяжки:

Підставляючи співвідношення (2.14) та (2.15) у формулу (2.13), маємо інтенсивність випромінювання через потужність:

Підставляючи співвідношення (2.16) у формулу (2.12), отримаємо де $K_1 = 8,36 \cdot 10^5$.

Проаналізуємо дію сили світла на частинку. Вважатимемо, частинка знаходиться в центрі перетяжки пучка і (на неї діє тільки тиск світла), знайдімо залежність швидкості частинки від часу дії на неї світла Δt . Частинка поглине енергію від фотонів, які передадуть частинці імпульс. Частинка набуває у вакуумі швидкості:

яка лінійно зростає з часом. У середовищі з в'язкістю η тертя викличе появу сили Стокса, яка протидіє силі тиску світла, так що закон збереження імпульсу виглядає як:

звідки отримаємо залежність швидкості частинки від часу дії світла для випадку руху частинки у воді [38] :

де m – маса частинки.

Проекції вектора сили на координатні осі можна знайти за формулами: Інтенсивність лазерного пучка максимальна на його осі і плавно спадає до країв.

Далі розглянемо градієнтну силу. Градієнтна сила описується формулою

де – градієнт модуля вектора Пойнтинга, який є градієнтом інтенсивності випромінювання; останній є векторною величиною, яку можна виразити через суму добутків одиничних векторів e_x , e_y та e_z на відповідні окремі похідні:

Використовуючи формулу (2.16), знайдемо окремі похідні від інтенсивності I по координатам x , y та z :

Проекції градієнтної сили на координатні осі описуються формулами:

Сила Стокса описується формулою:

де η – коефіцієнт динамічної в'язкості, v – швидкість частинки у полі сил.

Знайдемо з наведених вище формул компоненти сили F , яка діє на частинку:

Рівняння (2.33)–(2.35) є математичною моделлю захоплення наночастинки лазерною пасткою. Для розрахунку залежності швидкості руху частинки, наприклад, вздовж осі Z , треба у формулі (2.35) замінити z , припустивши, що сила Стокса досить швидко робить рух частинки практично рівномірним.

2.4. Умови рівноваги наночастинки, розташованої біля перетяжки лазерного пучка

У стані рівноваги на частинку діють сила тяжіння F_g , сила Архімеда F_{Ar} , розсіювальна сила F_{sc} (тиск світла) та градієнтна сила F_V , причому умовою рівноваги є $F = 0$, де F – рівнодійна цих сил. Умову рівноваги виразимо через складові сили F вздовж осей X , Y та Z :

де у формулах (2.36–2.38) знак «+» від

повідомляє умовам $x < 0$, $y < 0$, $z < 0$, знак «–» – умовам $x > 0$, $y > 0$, $z > 0$.

У формулі (2.22) замінимо вектори на їх модулі і врахуємо, що модуль вектора Пойнтинга можна наближено подати середньою інтенсивністю пучка I :

Проекції вектора сили на координатні осі можна знайти за формулами:

Для гауссовського профілю лазерного пучка середня інтенсивність випромінювання:

де за радіусу перетяжки w_0 осьова інтенсивність пучка виражається формулою (3.24)

Рівнодійну сили тяжіння та сили

Архімеда можна знайти за формулою:

де g – прискорення вільного падіння.

Підставляючи у формулу (2.36) співвідношення (2.40) та (2.29), у формулу (2.37) – (2.41), (2.42) та (2.32) і у формулу (2.38) – (2.42) та (2.34), отримаємо математичну модель, яка описує стан рівноваги лазерного пінцета:

Зв'язок між густиною та показником заломлення рідини можна задати формулою Лоренца–Лоренца:

де N_A – число Авогадро, α_0 – поляризованість молекул рідини, M_0 – її молекулярна маса. Локальна зміна густини середовища на $\Delta\rho_0$ викличе зміну показника середовища на Δn_0 :

а це в свою чергу приведе до переміщення частинки на таку відстань:

на свій фотоелектронний помножувач (рис. 3.4). Потужність розсіяного випромінювання, яке приймається щоб знову задовольнялись умови рівноваги (2.45)–(2.47).

Так само діелектрична частинка з поляризованістю α прореагує на локальне електричне поле E , яке змінить рівновагу сил внаслідок появи додаткової сили:

Для реєстрації переміщення частинки використаємо схему фотоприймання, в якій випромінювання, розсіяне на частинці, потрапляє на сферичні лінзи чотирьох загострених оптичних волокон, розташованих один напроти одного на осях x та y площини перетяжки лазерного пучка, і спрямовується кожним волокном, можна знайти за формулою Релея:

де r – радіус сферичної лінзи волокна, L – відстань між частинкою та сферичною лінзою волокна (декілька мікрометрів). Формула (2.52) доповнює рівняння моделі (2.45)–(2.47).

Рис. 2.7. Реєстрація випромінювання, розсіяного на частинці.

Висновки до розділу 2

В даному розділі були розроблені принципова та структурна схеми пристрою. Вибрано основні конструктивні елементи схеми. Можна зробити висновок, що оптичний пінцет поступово стає основним інструментом наноелектроніки, нанофотоніки та молекулярної біології, тому актуальність дипломної роботи полягає в тому, що удосконалення даного пристрою відкривають нові можливості в дослідженні та конструюванні нанотехнологій. Також в подальшому є перспективи використовувати даний пристрій, як інструмент для вимірювання локальних електричних полів.

Згідно з технічним завданням дипломної роботи розглянуто математичну модель захоплення наночастинки лазерною пасткою. Проведено оцінку умов рівноваги наночастинки, розташованої біля перетяжки лазерного пучка. Отримані системи рівнянь можна вважати як математичне підтвердження моделі захоплення наночастинки.

3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ НА ПОЛОЖЕННЯ НАНОЧАСТИНКИ В ОПТИЧНІЙ ПАСТЦІ

3.1. Розрахунок чутливості лазерного пінцету

Згідно з технічним завданням, розрахуємо чутливість лазера з діелектричною наночастинкою в якості зонда до зміни густини середовища, викликаній градієнтом концентрації речовини, локально (у субмікронних межах) розчиненої у середовищі. Згідно з нашою установкою, лазерний пучок приладу спрямований вздовж горизонтальної осі z , тому обираємо цю вісь віссю чутливості лазера і тому розрахунок чутливості проводитиметься спираючись на рівняння моделі:

Зміна густини рідини на $\Delta\rho_0$ викличе зміну показника заломлення на Δn_0 , а це в свою чергу приведе до переміщення частинки на таку відстань Δz , щоб задовольнялась умова рівноваги. Зв'язок між густиною та показником заломлення рідини можна задати формулою (3.3), але для подальших розрахунків подамо дану формулу у вигляді де A – молекулярна рефракція (сумарна поляризованість усіх молекул у молі речовини)

Продиференціювавши формулу (3.47), отримаємо

Скориставшись співвідношенням

подамо рівняння (3.1) у вигляді

Для подальших розрахунків зробимо припущення, що частинка знаходиться недалеко від перетяжки лазерного пучка і $w(z) = w_0$.

Продиференціювавши ліву частину рівняння (3.5) по n_0 , а праву по z , знайдемо:

Перемножуючи похідні (3.3) та (3.6), отримаємо кінцеву формулу чутливості оптичного пінцета до зміни густини середовища: де:

Для розрахунку чутливості лазера в якості зонда вибираємо наночастинку TiO_2 (атаназу), розташовану у воді біля перетяжки лазерного пучка. Параметри моделі:

Таблиця 3.1 . Параметри моделі

Розрахунок:

Побудуємо графік залежності чутливості від радіуса діелектричної частинки:

Рис. 3.1. Залежність чутливості від радіуса діелектричної частинки.

Побудуємо графік залежності чутливості від показника заломлення середовища.

Рис. 3.2. Залежності чутливості від показника заломлення середовища.

Цей графік можна представити як залежність чутливості від зміни густини середовища, оскільки змінна показника заломлення викличе зміну густини рідини на $\Delta\rho_0$. З рис. 3.2 видно що при збільшенні показника заломлення (а й отже збільшення густини середовища), збільшується чутливість, що в свою чергу приведе до переміщення частинки на деяку відстань Δz .

3.2. Оптична жорсткість

При аналізі літератури було досліджено дві оптичні сили: розсіювальна і сила градієнта. Оптичний пінцет має діапазон сили P_n . І ця сила пропорційна зсуву поблизу центру пастки, тобто це означає, що сила

оптичного пінцета можна розглядати як пружину. Тому вводиться таке поняття як оптична жорсткість, яка залежить від наступних параметрів: довжина хвилі, потужність лазера, розмір і показник заломлення частинки, а також показник заломлення навколишнього середовища. Надалі розглянемо різні методи оцінки оптичної жорсткості.

3.3 Сила виходу

Це був перший метод оцінки оптичної пастки. Цей метод визначає силу, яка повністю вириває частинку з пастки. Існує два методи в яких застосовують силу виходу до об'єкта. Одним з них є те, що частинка втягується через рідину при русі по відношенню до об'єкта захоплення. Інший спосіб - переміщення фокусу. Ми використовували метод переміщення фокусу. Було отримано швидкість зміщення фокусу шляхом інтерпретації зображення на ПЗС. Швидкість була збільшена постійним прискоренням. Ми можемо отримати силу виходу, використовуючи швидкість виходу v де, γ - коефіцієнт опору, a - радіус частинки, v -швидкість виходу. В даному випадку ми застосували три види прискорення, щоб стати з 1,79 мкм кульки і 4,45 мкм кульки. У таблиці 2 показано експериментальне значення сили. Можна побачити, що частка різного розміру відрізняється силою в однаковій лазерній системі. У випадку кульки 1,79 мкм середня сила складає 1,78 пН, а у випадку кульки 4,45 мкм - 3,55 пН.

Таблиця 3.2. Результати розрахунків

3.5 Сила перетягування

Оптична пастка знаходиться в області Гука, тобто об'єкт знаходиться не далеко від центра пастки. В розрахунках ми виміряли переміщення від центру пастки (по осі z), з трьома різними постійними швидкостями (20, 25 і 30 мкм/с). Отже жорсткість дорівнює:

Цей метод найкраще підходить для однорідних сферичних частинок. У таблиці 3 наведені експериментальні значення жорсткості. У разі розміру 1,79 мкм, середня жорсткість 3,41 пН / мкм, а в разі 4,45 мкм кульки, це 0,91 пН / мкм.

Таблиця 3.3 Результати розрахунків

3.6 Метод відповіді на крок

Для отримання жорсткості пастки можна скористатися відповіддю частинка відповідно до руху пастки. У цьому методі, рухаючись пастка фокусується поступово, ми приймаємо дані про відповідність частинки щодо руху. При роботі з оптичною пасткою сила захоплення становить:

де k - жорсткість пастки, x - зміщення з центр ловушки.

Ми швидко витіснили частинку невеликим зміщенням (1 мкм) і записав наступну траєкторію кульки (запис можливо виконувати за допомогою квадрантних фотодіодів). Ми можемо обчислити жорсткість

де τ – стала часу, яка дорівнює

де β -це коефіцієнт гідродинамічного опору, і його можна розрахувати, використовуючи

де γ - коефіцієнт вязкості, a - радіус частинки. На рисунку 3.3 (б) показана ситуація, коли кулька захоплюється в центрі фокуса. У той час, на кульку не діє відновлювальна сила в центрі пастки. У нашому експерименті ми швидко перемістили кульку на 1 мкм. За короткий час, кулька була відновлена в початкове положення в центр пастки. На рис. 3.3 (а) показана кулька після руху 1 мкм.

Рис. 3.3. а) Показує відновлення сили переміщеної частик;

б) Показує частинку в центрі пастки

3.7. Розрахунок зовнішнього електричного поля

Ми пропонуємо ще один метод знаходження жорсткості. При роботі з оптичною пасткою сила захоплення становить (рівняння Гука):

Сила яка діє на заряджену частинку (Закон Лоренса):

де q - заряд частинки, E - зовнішнє електричне поле.

Якщо ми відтягуєм заряд електричним полем то рівняння (3.15) та (3.16) можна прирівняти та отримати:

З рівняння (3.18) знайдемо формулу зовнішнього електричного поля:

Отже, знаючи значення жорсткості оптичної пастки можна знайти значення зовнішнього електричного поля. Також можна дізнатися на яку відстань переміститься частинка (відносно центра пастки) під дією певним електричним полем, використовуючу рівняння (3.19):

Розрахуємо зовнішнє електричне поле при зміщенні частинки на відстань $z=10^{-7}$ параметри з табл. 1

Висновок до розділу 3

На основі розрахунків жорсткості різними методами можна зробити висновок що жорсткість залежить від форми і розміру часток, потужності лазера, довжини хвилі, показника заломлення об'єкта і показника заломлення рідини. Отримані результати жорсткості та сили можна використовувати для різних областей застосування. Наприклад, ми можемо знати, яку саме прикладають силу, коли ми маніпулюємо певною діелектричною частинкою, клітиною, вірусом, бактерією. Таким чином, можна застосувати відповідні сили до об'єктів. Ми пропонуємо ще один метод для розрахунку оптичної пастки. Якщо ми знаємо заряд частинки, значення прикладеного зовнішнього електричного поля, то за формулою 3.18 можемо знайти жорсткість оптичної пастки. Також побудовано графік залежності чутливості лазера від показника заломлення середовища, з якого видно що при збільшенні показника заломлення (а й отже збільшення густини середовища), збільшується чутливість, що в свою чергу приведе до переміщення частинки на деяку відстань.

4. ПРОПОЗИЦІЯ ДО СТАРТАП-ПРОЕКТУ

Лазерний пінцет – це прилад, що дозволяє утримувати і переміщувати мікро- та нано- частинки за допомогою одного або декількох лазерних променів. Наносенсор на основі лазерного пінцету також можна використовуватися, як інструмент для вимірювання локальних електричних полів.

Актуальність проекту:

- Прилад відкриває нові можливості перед хіміками, біологами та фізиками.
- За допомогою оптичного пінцету можна проводити маніпуляції з клітинами і внутрішньоклітинними об'єктами без механічного контакту з ними.
- Захоплення атомів можна застосовувати до частинок мікронних розмірів.
- Використання наносенсора на основі лазерного пінцету, як інструмент для вимірювання локальних електричних полів.

Які проблеми ринку вирішує продукт стартапу:

Медицина

- Здійснюється маніпуляції з клітинами і внутрішньоклітинними об'єктами без механічного контакту з ними. Таким чином, стає можливим дотримання стерильності біологічних об'єктів в процесі їх захоплення і маніпулювання.

Наука

- Допомогає в дослідженні взаємодії частинок, поглинанні і дифузії поблизу ліпідного бішару.

Сутність ідеї стартапу. Сутність рішення стартапу, конкурентні переваги продукту.

- Конструкція побудована з урахування простоти та дешевизни апаратури.
- Ідеологія полягає у використанні наносенсора на основі лазерного пінцету, як інструмента для вимірювання локальних електричних полів.
- Інвестиції в український продукт стимулюватиме розвиток вітчизняної економіки

Хто є споживачами продукції і в чому полягає ціннісна пропозиція

- Медики для дослідження
- Лікарні
- Військові

Ціннісна пропозиція:

- Переміщення нано-розмірних частинок
- Переміщення частинок без механічного контакту
- Дотримання стерильності біологічних об'єктів в процесі їх захоплення і маніпулювання.

Заходи маркетингового просування продукції проекту:

- Наукові виставки
- Гранти
- Реклами на конференціях

Канали збуту продукції

Прямі канали збуту (директ-маркетинг)

- Державні замовники купуватимуть комплекс «Наносенсор на основі лазерного пінцету» відразу на місці збирання.
- Через фірмовий сайт зможуть придбати приватні споживачі.

- Каналів збуту другого рівня даний стартап не передбачає.

Висновок до стартап-проекту

У данному розділі був розроблений стартап проект відповідно до теми магістерського проекту. Роблячи загальні висновки можна сказати, що у данного пристрою є можливість до ринкової комерціалізації, наразі у різних сферах діяльності. Актуальність даного пристрою зростає з кожним роком, тому динаміка попиту також зростає, що відкриває перспективи для входження на ринок.

ВИСНОВКИ

Оптичний пінцет поступово стає основним інструментом наноелектроніки, нанофотоніки та молекулярної біології, дозволяючи проводити не можливі раніше маніпуляції з мікро- та нанорозмірними об'єктами.

Згідно з технічним завданням дипломної роботи було розроблено структурну схему лазерного пінцету з однією оптичною пасткою для захоплення та переміщення мікро- та нанорозмірних об'єктів. В якості оптичного наносенсора використовували частинку TiO_2 . Розроблений пристрій може забезпечити наступні параметри:

- потужність лазерного діода 100 мВт;
- довжина хвилі лазерного діода 633 нм;
- роздільна здатність установки 0.3 мкм;
- радіус перетяжки лазерного пучка 1 мкм;
- робоча напруга 2.2 – 6 В;
- робочий струм 230 мА;
- числова апертура 0.95;
- розсіювальна сила.
- градієнтна сила.

На основі дослідження методів розрахунку жорсткості оптичної пастки, ми пропонуємо новий метод розрахунку жорсткості. Отримані результати жорсткості та сили можна використовувати для різних областей застосування. Наприклад, ми можемо знати, яка саме прикладається сила, коли ми маніпулюємо певною діелектричною частинкою, клітиною, вірусом, бактерією. На основі нового методу розрахунку жорсткості, наносенсор на основі лазерного пінцету можна використовувати як датчик для виміру електричного поля.

Побудовані графіки залежності чутливості лазера від показника заломлення середовища. З отриманих графіків можна зробити висновок що при збільшенні показника заломлення, збільшується чутливість, що в свою чергу приведе до переміщення частинки на деяку відстань Δz .