

УДК 535.2, 535.8

Стан розвитку оптичних наносенсорів

Ципарська О.А., к.т.н., доц. Чадюк В.О.

Вступ

Нанотехнології почали розвиватися у 70-х роках минулого століття і зразу ж охопили такі галузі, як мікроелектроніка, біологія, хімія, медицина, фармацевтика, сонячна енергетика, вимірювальна техніка та деякі інші. Особливу роль в нанотехнологіях займають наночастинки – об'єкти розміром менше 100 нм. За таких масштабів суттєво змінюються фізико-хімічні властивості речовини.

Існує об'єктивна необхідність в зменшенні розмірів елементів інтегральних схем, у проведенні біологічних та медичних досліджень на клітинному та молекулярному рівні, у вимірюванні надмалих сил та величин, які діють у наносвіті, у візуалізації нанооб'єктів та маніпулюванні ними. Цьому значною мірою сприяють оптичні наносенсори – найчутливіші інструменти нанотехнологій.

Матеріали оптичних наносенсорів

Спектр матеріалів, які використовують у наносенсорах досить різноманітний. В електричних та електро-хімічних сенсорах використовують переважно нанотрубки, нанострижні та

нанострічки, у той час як в оптичних та біохімічних сенсорах – наночастинки, нанокластери, нанокристали, квантові точки, а також плівки Ленгмюра-Блоджетт.

Розгляньмо основні види матеріалів, які використовують в оптичних наносенсорах та принцип їх роботи.

Наночастинки і квантові точки. У наносенсорах найчастіше використовують наночастинки, нанокристали і квантові точки. Згідно з визначенням Міжнародного союзу фундаментальної та прикладної хімії (IUPAC) наночастинкою є частинка будь-якої форми з розмірами у межах 1–100 нм, хоча в окремих випадках верхня межа може бути піднята до 500 нм. Такі частинки мають унікальні фізичні та хімічні властивості, які залежать від їх розміру. Частинки, більші за 100 нм, набувають вже властивостей об'ємних матеріалів, стабільних та незалежних від розміру.

Наночастинками прийнято також вважати трубки та волокна, два розміри в яких не перевищують 100 нм.

Виникнення кольору у наночастинок благородних металів (Au, Ag), а іноді і у Cu та Al викликано ефектом локального

поверхневого плазмового резонансу, обумовленого співпадінням частоти падаючого світла з частотою колективних коливань вільних електронів (частотою плазмонів). Проявом цього ефекту в металічних наночастинках є сильне збільшення поглинання і розсіювання електромагнітної енергії, виникнення яскравого забарвлення та поява інших незвичайних оптичних властивостей, на чому ґрунтується їх застосування в оптичних сенсорах. Колір таких частинок залежить від їх розміру, форми, природи матеріалу і фактично відсутній у даній речовині у звичайному стані. у порівнянні з барвниками інтенсивність поглинання і розсіювання світла наночастинками на декілька порядків вища. Наприклад, на довжині хвилі зеленого світла 530 нм молярний коефіцієнт поглинання золотих частинок діаметром 40 нм майже на п'ять порядків більший, ніж у барвника малинового кольору родаміну 6G, який має на цій довжині хвилі найбільше серед барвників поглинання.

Якщо вкрити металічні наночастинки моношарами деяких органічних сполук, молекули яких здатні притягувати до себе молекули досліджуваної речовини, то за зміною кольору наночастинок можна ідентифікувати досліджувану речовину і визначити її концентрацію.

Найцікавіші методи побудовані на використанні в аналізі одиначної наночастинки. Оскільки поглинання світла знаходиться на рівні шуму і його виміряти не можна, застосовують

спектроскопію резонансного розсіювання.

Так, сенсор на основі золотої наночастинки, модифікований біотином, здатний виявити в одному літрі розчину всього 50 молекул стрептавідину (концентрація 10^{-22} моль/л).

Ще один приклад – оптичний сенсор з використанням наночастинок в поєднанні зі спектроскопією комбінаційного розсіювання. Якщо наночастинки золота покрити сріблом, то аналітичний сигнал зростає в 10^{14} раз, що було використано в біологічних аналізах. Наночастинки застосовують для виявлення не тільки органічних сполук, а й іонів металів, наприклад Pb^{2+} .

Квантові точки є нанокристаллами неорганічних напівпровідникових матеріалів розміром менше 10 нм. Довжина хвилі де Бройля у напівпровіднику становить $\lambda_{Br} = 20$ нм, тому у частинках, менших за λ_{Br} , відбувається квантування енергій електронів. Квантові точки іноді називають штучними атомами: як і в справжніх атомах, у них є дискретні енергетичні рівні, на які електрони можуть переходити, поглинаючи ультрафіолетове або видиме випромінювання.

В оптичних сенсорах квантові точки працюють на явищі флуоресценції: взаємодія досліджуваної речовини з поверхнею нанокристалів змінює ймовірність рекомбінації електрон-дірка, а відтак – інтенсивність флуоресценції.

Чим менший розмір нанокристала, що утворює квантову

точку, тим ширше енергетична щільність між дискретними рівнями енергії квантової точки і тим коротше довжина хвилі флуоресценції. Наприклад, частинки CdSe розміром 2,5 нм світяться зеленим, а розміром 7 нм – червоним кольором. Основною перевагою квантових точок перед органічними барвниками є висока фотостійкість, можливість спрямованого регулювання довжини хвилі флуоресценції, мала ширина спектра флуоресценції (15–40 нм) та висока квантова ефективність, що зумовлює широке застосування квантових точок в оптичних сенсорах.

Останнім часом в оптичних і електрохімічних сенсорах знайшли застосування наночастинки на основі диоксиду кремнію SiO₂. Вони легко модифікуються різними мітками, в тому числі барвниками, стійкі як у водних, так і неводних середовищах. Це дозволяє визначати концентрації нуклеїнових кислот на рівні одного пікомолу, з лінійним динамічним діапазоном у чотири порядки.

Наноплівки. До нанорозмірних плівок можна віднести плівки Ленгмюра-Блоджетт, отримувані перенесенням мономолекулярних шарів органічних молекул з поверхні рідкої субфази на тверду підкладку. Такими плівками вкривають поверхню хвилеводів оптичних сенсорів, що забезпечує:

- високе відношення площі активної поверхні молекулярних шарів до їх загального об'єму;
- швидку дифузію молекул аналіту всередину 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 мають проникність тільки для певних іонів.

Серед оптичних наносенсорів, створених за плівковою технологією, одними з найбільш перспективних (завдяки високій чутливості) є люмінесцентні сенсори та сенсори на поверхневому плазмовому резонансі.

Висновки

Наноматеріали та нанотехнології стали використовувати для створення оптичних сенсорів лише в останні десятиліття [1]. Цьому сприяло налагодження промислового виробництва наночастинок і нанотрубок, вони стали більш доступними широкому колу дослідників. Нанотехнології отримали оптичні мікроскопи з роздільною здатністю в декілька нанометрів, лазерні пінцети для маніпулювання наночастинами, предметні столики з п'єзоелектричними нано-приводами. Як наслідок, з'явилися перші комерційні зразки наносенсорів.

Література

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Аливисатоса. М. : Мир, 2002.– 292 с.